

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Dezember 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/106522 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 283/06, A61K 7/06 (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/05954 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 6. Juni 2003 (06.06.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102 26 416.3 13. Juni 2002 (13.06.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WOOD, Claudia [DE/DE]; Nibelungenstrasse 5, 69469 Weinheim (DE). ANGEL, Maximilian [DE/DE]; Bayernstrasse 12, 67105 Schifferstadt (DE). CHRISSTOFFELS, Lysander [DE/DE]; Chenover Strasse 2, 67117 Limburgerhof (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/106522 A1

(54) Title: POLYOXYALKYLENE-SUBSTITUTED ALKYLENE DIAMINES AND THE USE THEREOF IN COSMETIC FORMULATIONS

(54) Bezeichnung: POLYOXYALKYLEN-SUBSTITUIERTE ALKYLENDIAMINE UND DEREN VERWENDUNG IN KOSMETISCHEN FORMULIERUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of polyoxyalkylene-substituted alkylene diamines in cosmetic formulations. Also disclosed are modified polyoxyalkylene-substituted alkylene diamines, particularly cationic polymers, and methods for the production thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiaminen in kosmetischen Formulierungen. Umfasst sind ferner modifizierte Polyoxyalkylensubstituierte Alkylendiamine, insbesondere kationische Polymerisate sowie Verfahren zu deren Herstellung.

Polyoxyalkylen-substituierte Alkylendiamine und deren Verwendung in kosmetischen Formulierungen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiaminen in kosmetischen Formulierungen. Umfasst sind ferner modifizierte Polyoxyalkylen-substituierte Alkylendiamine, insbesondere kationische Polymerisate sowie Verfahren zu deren Herstellung.

Polyoxyalkylen-substituierte Alkylendiamine - wie beispielsweise die Verbindungen unter der Bezeichnung TETRONIC® und TETRONIC® R der BASF Corporation, USA, sind bekannt (US 2,979,528). Beschrieben ist ferner ihre Verwendung als Detergens zur Reinigung von Oberflächen.

Verschiedene Polymerisate, die durch Polymerisation von radikalisch polymerisierbaren Monomeren in Gegenwart von Polyethylenglykolen (PEG) hergestellt werden, sind beschrieben (DE-A 29 24 663, US 4,380,600, EP-A 0 183 466, EP-A1 0 880 548, DE 195 21 096 A1, EP-A 1 123 942, DD 117 326, WO 00/49998). Dabei wird PEG meist nur als Dispergierungsmittel im Rahmen einer Wasser-in-Wasser ("W/W") - Emulsionspolymerisation eingesetzt.

US 3,030,326 beschreibt Verfahren zur Herstellung von Pfropfpolymeren durch Umsetzung von Vinylacetat in Gegenwart von Polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamine. Radikalisch polymerisierbare Monomere mit quaternärem Stickstoff werden nicht als Edukt genannt. Als Verwendung für die beschriebenen Polymere ist die Verwendung als Zusatzstoff für Farben genannt.

US 3,321,554 beschreibt die radikalische Polymerisation von Maleinsäuredibutylester in Gegenwart von bestimmter Polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamine (Beispiel 12). Eine Verwendung für besagte Polymere ist nicht angegeben.

DE 1 111 394 beschreibt Verfahren zur Herstellung von Pfropfpolymeren durch Umsetzung von radikalisch polymerisierbaren Monomeren wie Acrylnitril, Methacrylnitril oder Acrylamid in Gegenwart von Polyethylenglykolen. Als Polyethylenglykol sind auch Polyoxyalkylen-substituierte Alkylendiamine genannt (Spalte 4, Z. 56f.). Radikalisch polymerisierbare Monomere mit quaternärem Stickstoff werden nicht als Edukt genannt. Als Verwendung für die beschrie-

2

benen Polymere sind die Verwendung als Emulgator, Schutzkolloid und Textilhilfsmittel genannt.

US 4,861,583 beschreibt Verfahren der "trockenen Dauerwelle". Als
5 Inhaltsstoff der entsprechend eingesetzten Formulierungen wird Tetronic® 1508 Block Copolymer genannt (Beispiel 9).

Für die Konditionierung und Festigung von keratinösen Substanzen wie Haar, Nägel und Haut werden seit Jahren auch synthetische
10 Polymere eingesetzt. Anforderungen an Haarkonditioniermittel sind z.B. eine starke Reduktion der erforderlichen Kämmkraft im nassen wie auch im trockenen Haar, gute Entwirrung beim ersten Durchkämmen (englisch: "Detangling") und gute Verträglichkeit mit weiteren Formulierungskomponenten. Anforderungen an Haarfestiger-
15 harze sind z.B. eine starke Festigung bei hoher Luftfeuchtigkeit, Elastizität, Auswaschbarkeit vom Haar und Verträglichkeit mit weiteren Formulierungskomponenten. Schwierigkeiten bereitet die Kombination verschiedener Eigenschaften. So zeigen Polymere mit guten Festigungseigenschaften oftmals geringe Elastizitäten, so
20 dass bei mechanischer Beanspruchung der Frisur die Festigungswirkung durch Schädigung des Polymerfilm oft erheblich beeinträchtigt wird. Zudem werden synthetische Polymere in kosmetischen Formulierungen, die Pigmente oder kosmetisch wirksame Aktivkomponenten enthalten, als Verträglichkeitsvermittler zur
25 Erreichung einer homogenen, stabilen Formulierung eingesetzt.

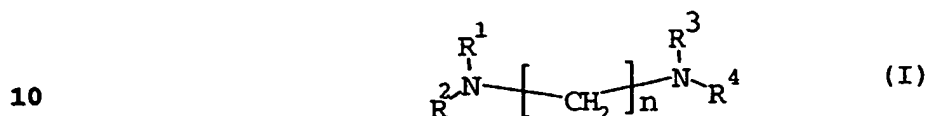
Trotz der umfangreichen Bemühungen besteht nach wie vor Verbesserungsbedarf bei Polymeren zur Erzeugung elastischer Frisuren bei gleichzeitig starker Festigung auch bei hoher Luftfeuchtig-
30 keit, guter Auswaschbarkeit und gutem Griff des Haares. Der Verbesserungsbedarf besteht ebenso bei Polymeren zur Erzeugung von gut kämmbarem, entwirrbarem Haar und zur Konditionierung von Haut und Haar in ihren sensorisch erfassbaren Eigenschaften wie Griff, Volumen, Handhabbarkeit usw. Ferner sind klare wässrige
35 Zubereitungen dieser Polymere wünschenswert, die sich demnach durch eine gute Verträglichkeit mit anderen Formulierungsbestandteilen auszeichnen.

Es bestand demnach die Aufgabe, neue Polymere für insbesondere
40 haarkosmetische Formulierungen bereitzustellen, die einerseits der Frisur eine starke Festigung bei gleichzeitig hoher Elastizität und andererseits dem Haar eine gute Kämmbarkeit bei gleichzeitig voluminösem Aussehen verleihen und mit Wasser klare Zubereitungen ergeben.

3

Die Aufgabe wird durch die Bereitstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate gelöst.

Ein erster Gegenstand betrifft die Verwendung von - gegebenen-
5 falls modifizierten - Polyoxyalkylen-substituierten Alkylen-
diaminen (b), der allgemeinen Formel I:



wobei n einen Wert von 1 bis 6 annehmen kann und die Reste R¹, R²,
R³ und R⁴ Polyoxyalkylen-Reste darstellen, die mindestens eine
15 Struktureinheit enthalten ausgewählt aus der Gruppe bestehend
aus -(CH₂)₂-O-, -(CH₂)₃-O-, -(CH₂)₄-O-, -CH₂-CH(R⁹)-O- und
-CH₂-CHOR¹⁰-CH₂-O-, mit

R⁹ C₁-C₂₄-Alkyl;

20 R¹⁰ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, R⁹-C(=O)-, R⁹-NH-C(=O)-,

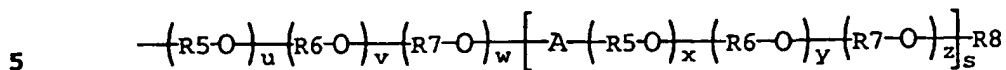
in konditionierenden oder haarfestigenden haarkosmetischen
Formulierungen.

25 "Konditionierende oder haarfestigende haarkosmetische Formulierungen" meint bevorzugt Haarkuren, Haarschäume (engl. Mousses),
(Haar)gele, Haarsprays, Haarlotionen, Haarspülungen, Haar-
shampoos, Haaremulsionen, Spitzenfluids, Haarfarbe- und -bleich-
30 mittel, "Hot-Oil-Treatment"-Präparate, Conditioner oder Fest-
igerlotionen. Besonders bevorzugt sind dabei konditionierende
Haarshampoos, Conditioner. Je nach Anwendungsgebiet können
die haarkosmetischen Zubereitungen als (Aerosol-)Spray, (Aero-
sol-)Schaum, Gel, Gelspray, Creme, Lotion oder Wachs appliziert
35 werden.

In Bezug auf Polyoxyalkylen-substituierten Alkyldiamine (b) der
allgemeinen Formel I ist n bevorzugt gleich zwei. Die Reste R¹,
R², R³ und R⁴ können unterschiedlich oder - bevorzugt - gleich
40 sein. Dabei kann es sich bei den Struktureinheiten sowohl um
Homopolymere als auch um statistische Copolymere und Block-
copolymere handeln.

4

Bevorzugt Reste R¹, R², R³ und R⁴ ausgewählt aus Polyoxyalkylen-Resten der allgemeinen Formel II:



(II)

in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung
10 haben:

R⁵ bis R⁷

unabhängig voneinander für $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$,
 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^9)-$, $-\text{CH}_2-\text{CHOR}^{10}-\text{CH}_2-$;

15

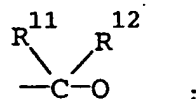
R⁸ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, R⁹-C(=O)-, R⁹-NH-C(=O)-; bevorzugt
 Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, R⁹-C(=O)-, R⁹-NH-C(=O)-;

R⁹ C₁-C₂₄-Alkyl; bevorzugt C₁-C₁₂-Alkyl;

20

R¹⁰ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, R⁹-C(=O)-, R⁹-NH-C(=O)-; bevorzugt
 Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, R⁹-C(=O)-, R⁹-NH-C(=O)-;

A $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{B}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(-\text{OH})-\text{B}-\text{CH}(-\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}$,
 25 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{B}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$,



30 B $-(\text{CH}_2)_t-$, Arylen, ggf. substituiert;

R¹¹, R¹²

unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl,
 35 C₁-C₂₄-Hydroxyalkyl, Benzyl oder Phenyl;

s 0 bis 1000; bevorzugt 0

t 1 bis 12;

40 u 1 bis 5000; bevorzugt 2 bis 2000

v 0 bis 5000; bevorzugt 2 bis 2000

45 w 0 bis 5000; bevorzugt 0 bis 2000

x 0 bis 5000;

y 0 bis 5000;

z 0 bis 5000.

5 Ganz besonders bevorzugt werden als Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 solche der allgemeinen Formel II in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R^5 bis R^7

10 $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-CH_2-CH(R^9)-$, $-CH_2-CHOR^{10}-CH_2-$;

R^8 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, $R^9-C(=O)-$, $R^9-NH-C(=O)-$;

R^9 C_1 - C_6 -Alkyl;

15

R^{10} Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, $R^9-C(=O)-$, $R^9-NH-C(=O)-$;

s 0;

20 u 5 bis 500;

v 5 bis 500;

w 0.

25

Bevorzugt können als Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 sowohl Polyalkylenoxide auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und weiteren Alkylenoxiden als auch Polyglycerin verwendet werden.

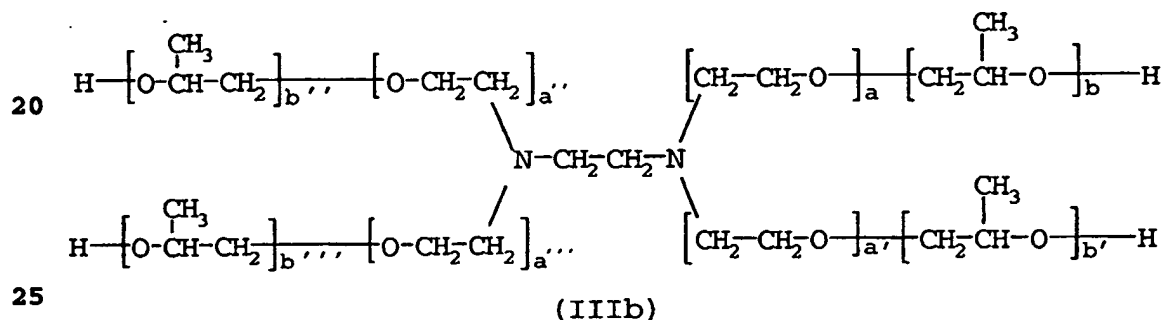
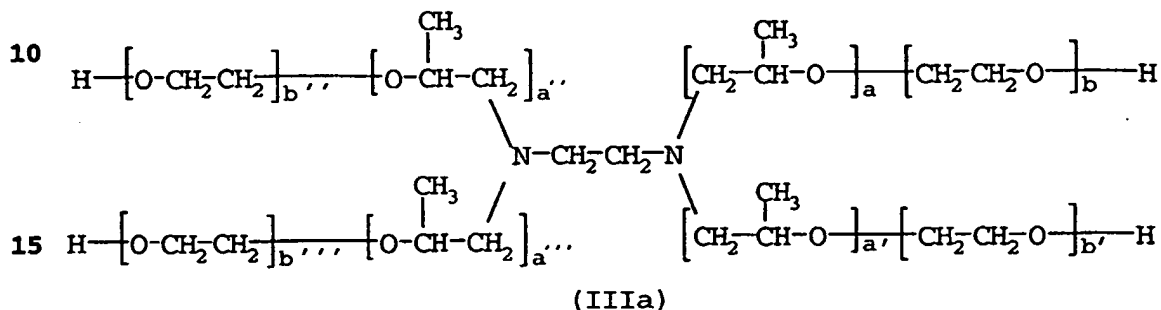
30 Als Alkylreste für R^8 bis R^{10} seien verzweigte oder unverzweigte C_1 - C_{24} -Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl,

35 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl oder n-Eicosyl genannt.

45 Als bevorzugte Vertreter der oben genannten Alkylreste seien verzweigte oder unverzweigte C_1 - bis C_{12} -, besonders bevorzugt C_1 - bis C_6 -Alkylketten genannt.

6

Bei den Polyoxyalkylen-Resten handelt es sich am meisten bevorzugt um ein Homopolymerisat von Ethylenoxid oder um ein Blockcopolymerisat von Ethylenoxid/Propylenoxid mit einem Molekulargewicht unter 100000 g/mol vorzugsweise unter 20000 g/mol. Die Blöcke können in der Form A-B oder B-A oder B-A-B oder A-B-A oder anderen Kombinationen vorliegen. Ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen der allgemeinen Formel I ausgewählt aus Blockcopolymeren der allgemeinen Formel IIIa oder IIIb



wobei die Indizes a, a', a'', a''', b, b', b'' und b''' jeweils unabhängig voneinander einen Wert zwischen 1 und 1000, bevorzugt, besonders bevorzugt einen Wert zwischen 2 und 100 annehmen können.

Als Blockcopolymeren der allgemeinen Formel IIIa bzw. IIIb sind Verbindungen der TETRONIC® bzw. TETRONIC® R Klassen der BASF Corporation, USA, bevorzugt. Besonders bevorzugt sind diejenigen, die bei Raumtemperatur einen flüssigen Aggregatzustand aufweisen. Hierbei sind beispielhaft jedoch nicht einschränkend die TETRONIC® R Verbindungen 90R1, 90R4, 70R1, 70R4, 50R1 und 50R4 als auch die TETRONIC® Verbindungen 901, 701, 702, 704, 504 und 304 zu nennen. Verfahren zur Herstellung besagter TETRONIC® Verbindungen sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in US 2,979,528.

Die endständigen Hydroxylgruppen der auf Basis von Polyalkylenoxiden hergestellten Polyoxyalkylen-Reste sowie die sekundären OH-Gruppen von Polyglycerin können dabei sowohl in ungeschützter Form frei vorliegen als auch mit Alkoholen, wie beispielsweise

Mono-, Di-, Tri- oder Polyalkoholen, einer Kettenlänge C_1-C_{24} bzw. mit Carbonsäuren einer Kettenlänge C_1-C_{24} verethert bzw. verestert und gegebenenfalls vernetzt werden oder mit Isocyanaten, Diisocyanaten oder Triisocyanaten zu Urethanen umgesetzt und gegebenenfalls vernetzt werden.

Das mittlere Molekulargewicht der polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamine (b) liegt im Bereich kleiner 4000000, bevorzugt im Bereich von 600 bis 400000, besonders bevorzugt im Bereich von 1200 bis 100000, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1600 bis 30000, am meisten bevorzugt im Bereich 1800 bis 19000.

Homopolymere aus Ethylenoxid oder Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid sind besonders als Polyoxyalkylen-Reste bevorzugt, wobei das molare Verhältnis von Ethylenoxid zu Propylenoxid bevorzugt in einem Bereich von 1:9 bis 9:1 liegt. Vorteilhafterweise verwendet man Homopolymerisate des Ethylenoxids oder Copolymerisate, mit einem Ethylenoxidanteil von 9 bis 99 mol-%. Für die bevorzugt einzusetzenden Ethylenoxidpolymerisate beträgt somit der Anteil an einpolymerisiertem Ethylenoxid bis 100 mol-%. Als Comonomer für diese Copolymerisate kommen Propylenoxid, Butylenoxid und/oder Isobutylenoxid in Betracht. Geeignet sind beispielsweise Copolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Copolymerisate aus Ethylenoxid und Butylenoxid sowie Copolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und mindestens einem Butylenoxid. Der Ethylenoxidanteil der Copolymerisate beträgt vorzugsweise 10 bis 99 mol-%, der Propylenoxidanteil 1 bis 90 mol-% und der Anteil an Butylenoxid in den Copolymerisaten 1 bis 30 mol-%.

"Gegebenenfalls modifiziert" meint in Bezug auf die Polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamine allgemein, dass diese durch weitere Umsetzungen in Struktur und/oder Eigenschaften verändert werden können. Derartige Umsetzungen umfassen beispielsweise jedoch nicht einschränkend die Umsetzung von Polyoxyalkylen-substituierte Alkylendiaminen

a) mit Isocyanaten wie beispielsweise aliphatischen und/oder aromatischen Diisocyanaten wie Hexamethylen-diisocyanat oder Isophorondiisocyanat zu Polyurethanen,

b) mit Phosgen oder Carbonaten wie z.B. Diphenylcarbonat zu Polycarbonate,

c) mit aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren (z.B. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und Terephthalsäure) zu Polyestern.

Ganz besonders bevorzugt meint "gegebenenfalls modifiziert" in Bezug auf die Polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamine eine radikalische Polymerisation radikalisch-polymerisierbarer Monomere in Gegenwart besagter Polyoxyalkylen-substituierter Alkylendiamine.

Bevorzugt umfassen die besagten radikalisch polymerisierbaren Monomere mindestens ein quaternären Stickstoff enthaltendes radikalisch polymerisierbares Monomer.

10

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft insofern Polymerisate, erhältlich durch Polymerisation von

mindestens einem radikalisch polymerisierbaren Monomer

15

in Gegenwart von mindestens einem Polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamin (b).

Das radikalisch polymerisierbare Monomer kann dabei bevorzugt ausgewählt sein aus der Gruppe der Monomeren (a1), (a2), (a2'), (c) und (d) entsprechend den unten gegebenen Definitionen.

20

Bevorzugte Polymerisate umfassen kationische Polymerisate, erhältlich durch Polymerisation von

25

mindestens einem quaternären Stickstoff enthaltenden radikalisch polymerisierbaren Monomer (a1) und/oder einem direkten Vorprodukt (a2) desselben

30

in Gegenwart von mindestens einem polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamin (b) und

gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (c) mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb 60 g/l bei 25°C und

35

gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (d) mit einer Wasserlöslichkeit unterhalb 60 g/l bei 25°C,

40

wobei bei Verwendung eines Vorproduktes (a2) dieses im Anschluss an oder während der Polymerisation zumindest teilweise in eine Verbindung mit quaternärem Stickstoff (a2') umgesetzt wird.

45

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Wassergehalt im Reaktionsgemisch während der Polymerisation weniger als 20 Gew.-%.

- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt das molare Verhältnis der Summe der Monomeren (a1), (a2') und (c) zu der Summe der Monomeren (d) mindestens 2 zu 1.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft, Verfahren zur

- 10 Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisaten, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine radikalisch polymerisierbares Monomer in Gegenwart von Polyoxyalkylen-substituierten Alkylen-diaminen (b) polymerisiert wird.

- 15 Besonders bevorzugt sind Verfahren, bei denen

mindestens ein kationisches, quarternäres radikalisch polymerisierbares Monomer (a1) und/oder einem direkten Vorprodukt (a2) desselben

20

in Gegenwart von mindestens einem polyoxyalkylen-substituierten Alkyldiamin (b) und

- 25 gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (c) mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb 60 g/l bei 25°C und

- 30 gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (d) mit einer Wasserlöslichkeit unterhalb 60 g/l bei 25°C,

- 35 polymerisiert wird, wobei bei Verwendung eines Vorproduktes (a2) dieses im Anschluss an oder während der Polymerisation zumindest teilweise in eine Verbindung mit quaternärem Stickstoff (a2') umgesetzt wird.

Bevorzugt beträgt das molare Verhältnis der Summe der Monomeren (a1) und (c) zu der Summe der Monomeren (d) mindestens 2 zu 1.

- 40 Weiterhin bevorzugt beträgt der Wassergehalt im Reaktionsgemisch während der Polymerisation weniger als 20 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate weisen eine hervorragende Trocken- und Nasskämmbarkeit der mit ihnen behandelten Haare auf.

- 45 Weitere Vorteile sind unter anderem der weiche Griff und die antistatischen Eigenschaften der damit behandelten Oberflächen wie Textilien, Haar, Haut, Papier, Faser- und Vliesmaterialien,

10

aber auch anderen Oberflächen. Pigmenthaltige oder Zubereitungen mit kosmetisch wirksamen Aktivkomponenten werden durch die Polymerisate stabilisiert. Ein weiterer Vorteil ist, dass mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten wässrige Zusammensetzungen wie Haarshampoos und Waschgele klar formuliert werden können. Darüberhinaus können die Polymerisate verwendet werden in Form von wässrigen oder wässrig/alkoholischen Lösungen, als wässrige Emulsion, Mikroemulsion, Dispersion, opaque oder transparente Gele oder Aerosole.

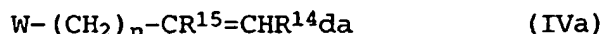
10

Bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polymerisate kann es während der Polymerisation zu einer Pfropfung auf die polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamine (b) kommen, was zu den vorteilhaften Eigenschaften der Polymerisate führen kann. Je nach Pfropfungsgrad sind unter den erfindungsgemäß verwendeten Polymerisaten sowohl reine Pfropfpolymerisate als auch Mischungen der o.g. Pfropfpolymerisate mit ungepfropften polyoxyalkylenhaltigen Verbindungen und Homo- oder Copolymerisaten der Monomeren (a1) und gegebenenfalls (a2), (c) und (d) zu verstehen. Es sind jedoch auch andere Mechanismen als Pfropfung vorstellbar, die diese veränderten, vorteilhaften Eigenschaften bedingen können.

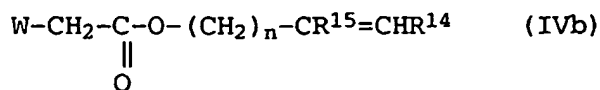
Für die Polymerisation in Gegenwart der polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamine (b) werden als Komponente (a1) radikalisch polymerisierbare Monomere mit mindestens einem quaternären Stickstoff eingesetzt. Quaternärer Stickstoff meint im Rahmen dieser Erfindung Stickstoff, an den vier organische Reste kovalent gebunden sind. Beispielfhaft seien als geeignete Monomere mit einem quaternären Stickstoff zu nennen:

- 1) Quaternäre Vinylamine der allgemeinen Formeln (IVa) und (IVb) sowie deren Salze:

35



40



wobei gilt:

R¹⁴ und R¹⁵ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C₁-C₈ linear- oder verzweigt-kettige Alkyl, Methoxy, Ethoxy, 2-Hydroxyethoxy,

12

Bevorzugte Monomere der Formel (V) sind die Salze von N,N,N-Trimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N,N-Triethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N,N-Triethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N,N-Triethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminohexyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminooctyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminododecyl(meth)acrylat.

Ferner sind bevorzugt die Salze von N-[3-(Trimethylamino)propyl]methacrylamid und N-[3-(Trimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(Dimethylamino)butyl]methacrylamid, N-[8-(Trimethylamino)octyl]methacrylamid, N-[12-(Trimethylamino)dodecyl]methacrylamid, N-[3-(Triethylamino)propyl]methacrylamid und N-[3-(Triethylamino)propyl]acrylamid.

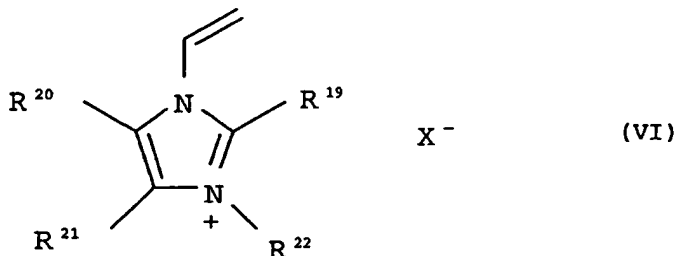
Weiterhin bevorzugt sind (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltrimethylammoniumchlorid und (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltriethylammoniumchlorid.

Ganz besonders bevorzugt sind N,N,N-Trimethylaminoethylmethacrylat und N-[3-(Trimethylamino)propyl]methacrylamid.

3) Quaternäre N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel (VI) sowie deren Salze,

25

30



wobei

35

R¹⁹ bis R²¹ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl oder Phenyl; und

R²² für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl oder Phenyl; und

40

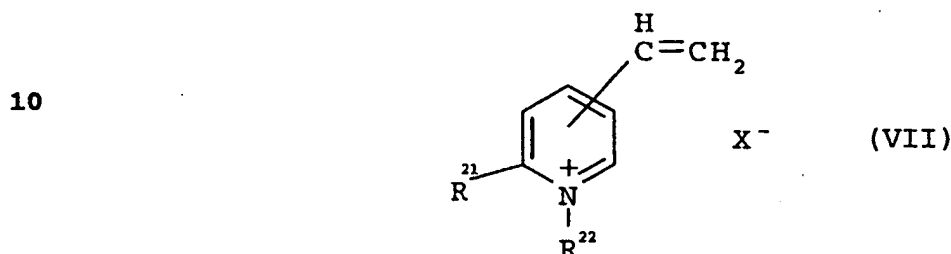
und X⁻ für ein Anion steht, bevorzugt ein Anion das kosmetisch verträglich ist. Bevorzugt sind als Anion Acetat, Methylsulfat oder Halogenid wie insbesondere Chlorid oder Bromid.

45

13

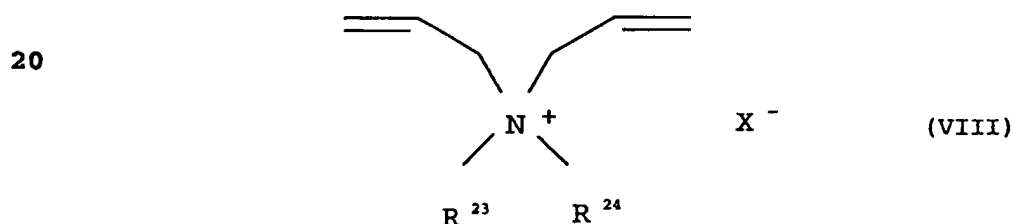
Besonders bevorzugt sind 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethyllsulfat.

- 4) Quaternäre Vinylpyridine der allgemeinen Formel (VII) sowie deren Salze, R^{21} , R^{22} und X^- die gleiche Bedeutung wie in der allgemeinen Formel VI haben.



15

- 5) Weitere geeignete Monomere sind Diallylamine der allgemeinen Formel (VIII) sowie deren Salze



25

wobei R^{23} und R^{24} jeweils und unabhängig voneinander C_1 - bis C_{24} -Alkyl sein können und X^- die gleiche Bedeutung wie in Formel (VI) hat. Besonders bevorzugt ist N,N-Dimethyl-N,N-diallylammoniumchlorid.

30

Selbstverständlich können auch Mischungen der verschiedener Monomeren (a1) aus den oben genannten Gruppen miteinander (und ggf. weiteren Monomeren) polymerisiert werden.

- 35 Besonders bevorzugt sind 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethyllsulfat und N,N-Dimethyl-N,N-diallyl-ammoniumchlorid, sowie Mischungen der vorgenannten. Ganz besonders bevorzugt sind für (a1) Mischungen aus 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethyllsulfat und N,N-Dimethyl-N,N-diallyl-
40 ammoniumchlorid.

- Direkte Vorprodukte (a2) für die Komponente (a1) umfasst allgemein all solche radikalisch polymerisierbaren Monomere, die durch eine Umsetzung in ein radikalisch polymerisierbares Monomer
45 mit einem quaternären Stickstoff umgesetzt werden können. Für die infolge erhaltenen Verbindungen (a2') gelten die gleichen Definitionen wie sie oben für (a1) gegeben sind. Für die als

direkte Vorprodukt für (a1) in Frage kommende Komponente (a2)
seien folgende radikalisch polymerisierbare Monomere bevorzugt
genannt:

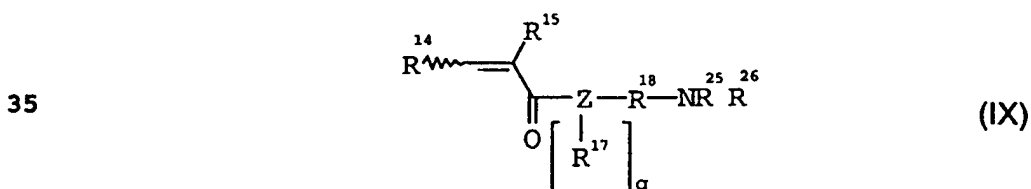
5 1) Ungesättigte primäre, sekundäre oder tertiäre Amine

Die zu den erfindungsgemäßen Polymerisaten führende Quaternisierung der Amine kann beispielsweise durch Umsetzung der in den Monomeren (a2) enthaltenen Aminogruppen mit Alkylhalogenide mit vorzugsweise 1 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe realisiert werden. Besonders bevorzugt werden eingesetzt Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid, Laurylchlorid und Benzylhalogenide, wie insbesondere Benzylchlorid und Benzylbromid. Andere zur Quaternisierung geeignete Agentien umfassen Dialkylsulfate wie insbesondere Dimethylsulfat oder Diethylsulfat. Eine Quaternisierung basischer Aminogruppen kann ferner mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxide oder Propylenoxide in Gegenwart von Säuren realisiert werden. Am meisten werden als Agentien für die Quaternisierung eingesetzt: Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat.

25 · Ferner ist eine Umsetzung mit quaternisierten Epichlorhydrin
der allgemeinen Formel (XIII) möglich (s.u.)

Beispielhaft jedoch nicht einschränkend seien für die als Monomere (a2) geeigneten Amine zu nennen:

30 a) Aminoalkylacrylate- und -methacrylate und Aminoalkyl-
acryl- und -methacrylamide der allgemeinen Formel (IX)



40 wobei für R¹⁴ bis R¹⁸ die für Formel (V) gegebenen Defini-
tionen gelten und R²⁵ bzw. R²⁶ jeweils und unabhängig
voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend
aus Wasserstoff, C₁-C₄₀ linear- oder verzweigtkettige
Alkyl, Formyl, C₁-C₁₀ linear- oder verzweigtkettige Acyl,
N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl,
45 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl, Ethoxypropyl
oder Benzyl. Bevorzugt sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl,
n-Propyl und Benzyl.

15

Die Amide können unsubstituiert, N-Alkyl oder N-Alkyl-amino monosubstituiert oder N,N-dialkylsubstituiert oder N,N-dialkylaminodisubstituiert vorliegen, worin die Alkyl- oder Alkylaminogruppen von C₁-C₄₀ linearen, C₃-C₄₀ verzweigt-kettigen, oder C₃-C₄₀ carbocyclischen Einheiten abgeleitet sind. Zusätzlich können die Alkylamino-gruppen quaternisiert werden.

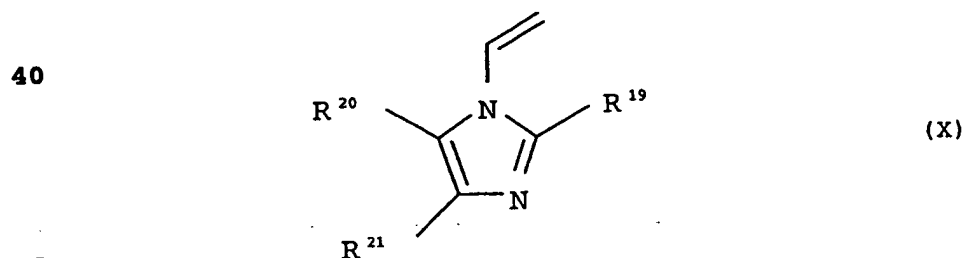
Bevorzugte Comonomere der Formel (IX) sind N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminohexyl(meth)acrylat, N,N-dimethylamino-octyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminododecyl(meth)acrylat.

Ferner sind bevorzugt N-[3-(dimethylamino)propyl]-methacrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(Dimethylamino)butyl]methacrylamid, N-[8-(Dimethylamino)octyl]methacrylamid, N-[12-(Dimethylamino)dodecyl]-methacrylamid, N-[3-(Diethylamino)propyl]methacrylamid und N-[3-(Diethylamino)propyl]acrylamide.

Ganz besonders bevorzugt sind N,N-Dimethylaminoethyl-methacrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-Methylaminoethylmethacrylat, N-[3-(Methylamino)propyl]-methacrylamid, Aminoethylmethacrylat und N-[3-amino-propyl]methacrylamid.

Bevorzugt erfolgt bei den obengenannten Monomeren eine Quaternisierung unter Verwendung Methylchlorid, Methylsulfat oder Diethylsulfat.

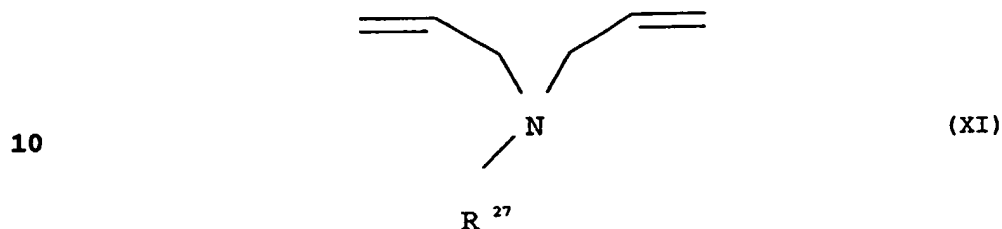
b) N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel X, wobei für R¹⁹ bis R²¹ unabhängig voneinander die für Formel (VI) gegebenen Definitionen gelten.



16

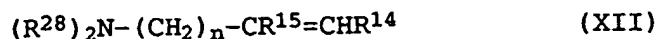
Besonders bevorzugt sind N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylvinylimidazol und eine Quaternisierung mit Methylchlorid, Methylsulfat oder Diethylsulfat.

- 5 c) Diallylamine der allgemeinen Formel (XI)



- 15 mit R²⁷ = Wasserstoff oder C₁- bis C₂₄-Alkyl. Besonders bevorzugt ist N,N-Diallylamin und eine Quaternisierung mit Methylchlorid oder Methylsulfat.

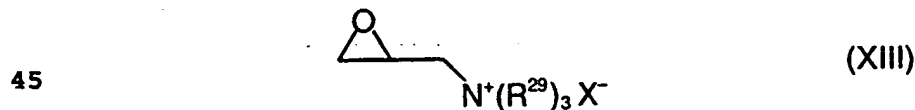
- 20 d) Ferner kann (a2) ausgewählt sein aus Verbindungen wie 1,3-Divinylimidazolid-2-on oder N-Disubstituierte Vinylaminen der allgemeinen Formel (XII):



- 25 wobei R¹⁴, R¹⁵ und n die gleich Bedeutung wie in den Formeln (IVa) und (IVb) haben, und die Reste R²⁸ ausgewählt sein können aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff C₁-C₄₀ linear- oder verzweigtkettige Alkylreste, Formyl, C₁-C₁₀ linear- oder verzweigtkettige Acyl, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 30 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl, Ethoxypropyl oder Benzyl. Bevorzugt sind Methyl, Ethyl, n-Propyl und Benzyl. Dabei gilt, wenn n=0, dass nicht beide Reste R²⁸ gleichzeitig Wasserstoff sind.

35 2) Ungesättigte Säuren

- Quaternäre Amine können durch Umsetzung von Säuren, wie sie beispielsweise durch Verwendung von ungesättigten Säuren wie z.B. Acrylsäure oder Methacrylsäure als Ausgangsverbindung 40 (a2) eingebracht würden, mit einem quaternisierten Epichlorhydrin der allgemeinen Formel (XIII) erhalten werden.



Dabei ist R²⁹ bevorzugt C₁- bis C₄₀-Alkyl. Bevorzugt wird 2,3-Epoxypropyl-trimethylammoniumchlorid bzw. 3-Chlor-2-hydroxypropyl-trimethylammoniumchlorid eingesetzt. Die Epoxide der Formel XI können auch in situ durch Umsetzung der entsprechenden Chlorhydrine mit Basen, beispielsweise Natriumhydroxid, erzeugt werden.

Entsprechend können auch Hydroxy- und/oder Aminogruppen enthaltende Monomere (a2) umgesetzt werden. Bevorzugt sind Hydroxylgruppen der Polyvinylalkohol-Einheiten und Vinylamin-Einheiten, entstanden durch Hydrolyse von Vinylformamid.

3) Halogenide radikalisch polymerisierbarer Monomere, wie beispielsweise Halogenalkylacrylate oder Halogenalkylmethacrylate. Bevorzugt sind Chlor-, Brom- oder Iodverbindungen. Beispielfhaft jedoch nicht einschränkend sei zu nennen 3-Chlor-2-hydroxypropylacrylat. Die Umsetzung zu quaternären Aminen erfolgt durch Reaktion mit Aminen z.B. Trialkylaminen wie beispielsweise Trimethylamin oder Triethylamin.

Selbstverständlich können auch Mischungen der jeweiligen Monomeren aus der Gruppe (a2) polymerisiert werden. Am meisten bevorzugte Monomere (a2) umfassen N-Vinylimidazol, N,N-Diallylamin und Aminoethylmethacrylat.

Die Umsetzung der Verbindungen (a2) zu quaternären Aminen (infolge a2') kann während oder nach der Reaktion erfolgen. Bei einer nachfolgenden Umsetzung kann das intermediäre Polymerisat zunächst isoliert oder - bevorzugt - unmittelbar umgesetzt werden. Die Umsetzung kann vollständig oder teilweise erfolgen. Dabei werden bevorzugt mindestens 10 %, besonders bevorzugt mindestens 50 %, am meistens bevorzugt mindestens 80% der Verbindung (a2) zu quaternären Aminen (a2') überführt. Der Anteil der Umsetzung zu quaternären Aminen ist bevorzugt um so höher, je geringer die Wasserlöslichkeit des Monomers (a2) ist.

Die den quaternären Stickstoff enthaltenden polymerisierbaren Monomer (a1) und/oder deren Vorprodukte (a2) können daneben auch in Mischung mit einem oder mehreren, ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Comonomeren (c) und/oder (d) eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt dabei im Endprodukt das molare Verhältnis der Summe der monomeren Einheiten a1 und/oder a2 und ggf. c zu der Summe der Monomeren d mindestens 2 zu 1 beträgt. Bevorzugt beträgt das Verhältnis mindestens 4 zu 1, ganz besonders bevorzugt mindestens 10 zu 1, am meisten bevorzugt mindestens 20 zu 1.

18

Als Monomere (c) kommen grundsätzlich alle hydrophilen Monomere mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb von 60 g/l bei 25°C in Frage, die mit den Monomeren (a1) und ggf. (a2) und (d) copolymerisierbar sind. Es handelt sich bevorzugt um ethylenisch ungesättigte 5 Monomere. Verschiedene als Monomere (c) geeignete Monomere sind unter anderem beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A21, Kapitel "Polyacrylates", S. 157-178, 5. Auflage, 1992, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Deutschland.

10 Der Begriff ethylenisch ungesättigt bedeutet, dass die Monomere zumindest eine radikalisch polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung besitzen, die mono-, di-, tri- oder tetra-substituiert sein kann.

15 Bei den Monomeren (c) handelt es sich vorzugsweise um

- i) N-Vinyllactame, bevorzugt mit einem 5 bis 7-Ring, wie z.B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam,
- 20 ii) acyclische N-Vinylcarbonsäureamide, bevorzugt mit 2 bis 6 C-Atomen, wie z.B. N-Vinylformamid, N-Ethyl-N-vinylacetamid oder N-Methyl-N-vinylacetamid,
- iii) Hydroxyalkylacrylate, bevorzugt mit 2 bis 6 C-Atomen, wie
25 z.B. 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, Butandiolmonoacrylat,
- iv) ethylenisch ungesättigte Amide, wie beispielsweise Acrylamid oder Methacrylamid,
- 30 v) N-Vinylimidazol,
- vi) Ungesättigte Säuren, bevorzugt Carbon- oder Sulfonsäuren, wie beispielsweise Acrylsäure, Maleinsäure, Methacrylsäure,
35 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure.
- vii) Ungesättigte Amine wie Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminomethacrylat.

40 Ferner können beliebige Mischungen verschiedener Monomere (c) eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Monomere (c) sind N-Vinyllactame und N-Vinylimidazol. Ganz besonders bevorzugt ist N-Vinylpyrrolidon.

45 Als Monomere (d) kommen grundsätzlich alle hydrophoben Monomere mit einer Wasserlöslichkeit unterhalb 60 g/l bei 25°C in Frage, die mit den Monomeren (a1) und ggf. (a2) und (c) copolymerisierbar sind.

bar sind. Es handelt sich bevorzugt um ethylenisch ungesättigte Monomere. Verschiedene als Monomere (d) geeignete Monomere sind unter anderem beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A21, Kapitel "Polyacrylates", S. 157-178, 5. Auflage, 1992, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Deutschland.

Hierbei handelt es sich insbesondere um

- 1) C₁-C₁₀-Alkylester monoethylenisch ungesättigter C₃-C₆-Carbon-
säuren, insbesondere die Ester der Acrylsäure und der Meth-
acrylsäure. Die Ester können abgeleitet sein von C₁-C₄₀
linearen, C₃-C₄₀ verzweigtkettigen oder C₃-C₄₀ carbocyclischen
Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol,
n-Butanol, Isobutanol, 2-Butanol, tert.-Butanol, n-Pentanol,
n-Hexanol, 2-Ethylhexan-1-ol, n-Octanol, n-Decanol, 2-Propyl-
heptan-1-ol, Cyclohexanol, 4-tert.-Butylhexanol oder
2,3,5-Trimethylcyclohexanol. Besonders bevorzugt sind Methyl-
acrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-
Butylacrylat, t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decyl-
acrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmeth-
acrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butyl-
methacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat,
Methylethacrylat, Ethylethacrylat, n-Butylethacrylat, iso-
Butylethacrylat, t-Butyl-ethacrylat, 2-Ethylhexylethacrylat,
Decylethacrylat, Stearylacrylat, Stearyl(meth)acrylat. Ester
können auch von mehrfachfunktionellen Alkoholen mit 2 bis
etwa 8 Hydroxylgruppen abgeleitet sein, so lange sie die Lös-
lichkeitsanforderungen für Monomere (d) genügen. Beispielhaft
seien Ester von Ethylenglycol, Hexylenglycol, Glycerin und
1,2,6-Hexantriol, von Aminoalkoholen oder von Alkoholethern
wie Methoxyethanol und Ethoxyethanol, (Alkyl)Polyethylen-
glykolen, (Alkyl)Polypropylenglykolen oder ethoxylierten
Fettalkoholen, beispielsweise C₁₂-C₂₄-Fettalkoholen umgesetzt
mit 1 bis 200 Ethylenoxid-Einheiten zu nennen.
- 2) Di-C₁-C₁₀-alkylester ethylenisch ungesättigter Dicarbon-
säuren wie Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure
mit den oben unter 1) genannten C₁-C₁₀-Alkanolen oder
C₅-C₁₀-Cycloalkanolen, z.B. Maleinsäuredimethylester
oder Maleinsäuredi-n-butylester
- 3) Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer radikalisch poly-
merisierbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung, bevor-
zugt Styrol, alpha-Methylstyrol, tert.-Butylstyrol, Butadien,
Isopren, Cyclohexadien, Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten,
Isobutylen, Vinyltoluol, sowie Mischungen dieser Monomere.
Besonders bevorzugt sind vinylaromatische Verbindungen wie

20

Styrol und α -Methylstyrol, die gegebenenfalls am aromatischen Ring einen oder mehrere Substituenten aufweisen können, die bevorzugt ausgewählt sind unter C_1 - C_4 -Alkyl, Halogenatomen, insbesondere Chlor, und/oder Hydroxylgruppen.

5

4) Vinyl-, Vinyliden- oder Allylhalogenide, bevorzugt Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Allylchlorid.

10

5) Vinyl-, Allyl- und Methallylester von C_1 - C_{40} linearen, C_3 - C_{40} verzweigt-kettigen oder C_3 - C_{40} carbocyclische Carbonsäuren aliphatischer, gesättigter oder ungesättigter Natur. Als Carbonsäuren bevorzugt sind z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Undecylensäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerin-säure, Cerotinsäure sowie Melissensäure. Bevorzugt werden Vinyl-ester der oben genannten C_1 - C_{12} -Carbonsäuren, insbesondere der C_1 - C_6 -Carbonsäuren, verwendet. Ganz besonders bevorzugt sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylvalerat, Vinylhexanoat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyldecanoat, Vinyl Laurat und Vinylstearat sowie die entsprechenden Allyl- und Methallylester. Am meisten bevorzugt ist Vinylacetat.

25

6) Vinyl-, Allyl- und Methallylether linearer oder verzweigter, aliphatischer Alkohole mit 2 bis 20 C-Atomen, z.B. Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinyl-dodecylether, Vinylhexadecylether und Vinylstearylether.

30

7) Monoethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren, sofern sie eine Löslichkeit in Wasser von unter 60 g/l bei 25°C aufweisen, wie beispielsweise Acrylamidoglycolsäure, Fumarsäure oder Crotonsäure.

35

Ferner können beliebige Mischungen verschiedener Monomere (d) eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Monomere (d) sind Vinylacetat, Methylmethacrylat, Methylacrylat und Ethylacrylat.

40

Zusätzlich zu den oben genannten Comonomeren können als Comonomere (c) oder (d) sogenannte Makromonomere wie zum Beispiel silikonhaltige Makromonomere mit ein oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Gruppen oder Alkyloxazolinmakromonomere eingesetzt werden, wie sie zum Beispiel in der EP 408 311 beschrieben

45

sind. Des Weiteren können fluorhaltige Monomere, wie sie beispielsweise in der EP 558423 beschrieben sind, vernetzend wirkende oder das Molekulargewicht regelnde Verbindungen in

21

Kombination oder alleine eingesetzt werden. Die Zuordnung zu den Gruppen (c) oder (d) erfolgt entsprechend ihrer Löslichkeit.

Dem Fachmann ist bewusst, dass ein Monomer (a2) in die Gruppe
5 der Monomere (c) oder (d) fallen kann, solange (a2) nicht in ein quaternäres Amin (a2') umgesetzt wurde.

Die basischen Monomere (c) oder (d) können auch kationisiert werden, indem sie mit Mineralsäuren, wie z.B. Schwefelsäure,
10 Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure, oder mit organischen Säuren, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, oder Citronensäure, neutralisiert werden.

15 Als Regler können die üblichen dem Fachmann bekannten Verbindungen, wie zum Beispiel Schwefelverbindungen (z.B.: Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure oder Dodecylmercaptan), sowie Tribromchlormethan oder andere Verbindungen, die regelnd auf das Molekulargewicht der erhaltenen Polymerisate
20 wirken, verwendet werden.

Es können gegebenenfalls auch thiolgruppenhaltige Silikonverbindungen eingesetzt werden.

25 Bevorzugt werden silikonfreie Regler eingesetzt.

Als Monomere (a1), (a2), (c) oder (d) können auch vernetzende Monomere eingesetzt werden, beispielsweise Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, wie zum
30 Beispiel Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure und mehrwertigen Alkoholen, Ether von mindestens zweiwertigen Alkoholen, wie zum Beispiel Vinyl-ether oder Allylether. Außerdem geeignet sind geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische aliphatische oder aromatische
35 Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, welche bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen. Ferner geeignet sind Amide der Acryl- und Methacrylsäure und N-Allylamine von mindestens zweiwertigen Aminen, wie zum Beispiel 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan.
40 Ferner sind Triallylamin, N-Vinylverbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amidin, Cyanuraten oder Urethanen. Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan.

45 Besonders bevorzugte Vernetzer sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Triallylamin und Triallylammoniumsalze, Divinylimidazol, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte mehr-

22

wertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylenoxiden oder mehrwertigen Alkoholen, die mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzt worden sind.

5

Ein ganz besonders bevorzugter Vernetzer ist Divinylethylenharnstoff.

Die vernetzenden Monomeren werden in einer Menge von kleiner als
10 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Ausgangsstoffe a) bis d), eingesetzt. Besonders bevorzugt werden weniger als 3 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% vernetzendes Monomer eingesetzt

15 Bei der Polymerisation zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate können gegebenenfalls auch andere Polymere, wie zum Beispiel Polyamide, Polyurethane, Polyester, Homo- und Copolymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren, zugegen sein. Beispiele für solche zum Teil auch in der Kosmetik eingesetzten Polymeren
20 sind die unter den Handelsnamen bekannten Polymere Amerhold™, Ultrahold™, Ultrahold Strong™, Luviflex™ VBM, Luvimer™, Acronal™, Acudyne™, Stepanhold™, Lovocryl™, Versatyl™, Amphomer™ oder Eastma AQ™. Ferner können kationische Guar-derivate wie Guarhydroxypropyltrimoniumchlorid (INCI) verwendet
25 werden.

Die erfindungsgemäßen Comonomere (c) und/oder (d) können, sofern sie ionisierbare Gruppen enthalten, vor oder nach der Polymerisation, zum Teil oder vollständig mit Säuren oder
30 Basen neutralisiert werden, um so zum Beispiel die Wasserlöslichkeit oder -dispergierbarkeit auf ein gewünschtes Maß einzustellen.

Als Neutralisationsmittel für Säuregruppen tragende Monomere
35 können zum Beispiel Mineralbasen wie Natriumcarbonat, Alkalihydroxide sowie Ammoniak, organische Basen wie Aminoalkohole speziell 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Triisopropanolamin, Tri[(2-hydroxy)1-Propyl]amin, 2-Amino-2-Methyl-1,3-Propandiol, 2-Amino-2-hydroxy-
40 methyl-1,3-Propandiol sowie Diamine, wie zum Beispiel Lysin, verwendet werden.

Zur Herstellung der Polymerisate können die Monomeren der Komponente a1) in Gegenwart der polyoxyalkylen-substituierten Alkylen-
45 diamine (b) sowohl mit Hilfe von Radikale bildenden Initiatoren als auch durch Einwirkung energiereicher Strahlung, worunter auch

23

die Einwirkung energiereicher Elektronen verstanden werden soll, polymerisiert werden.

- Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die
- 5 hierfür üblichen Peroxo- und/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumperoxidisulfate, Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, Succinylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylpermaleinat, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidi-
- 10 carbamat, Bis-(o-toluoyl)-peroxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperisobutytrat, tert.-Butylperacetat, Di-tert.-Amylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-isobutyronitril, Azo-bis-(2-amidonopropan)dihydrochlorid oder 2-2'-Azo-bis-(2-methyl-butyronitril). Geeignet sind auch
- 15 Initiatormischungen oder Redox-Initiator-Systeme, wie z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfinat.
- 20 Bevorzugt werden organische Peroxide eingesetzt.

- Die verwendeten Mengen an Initiator bzw. Initiatorgemischen bezogen auf die eingesetzten radikalisch polymerisierbaren Monomeren (a1, a2, c, d) liegen zwischen 0,01 und 100 Gew.-%,
- 25 vorzugsweise zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 1 und 15 Gew.-%.

- Die Polymerisation erfolgt im Temperaturbereich von 40 bis 200°C, bevorzugt im Bereich von 50 bis 140°C, besonders bevor-
- 30 zugt im Bereich von 60 bis 110°C. Sie wird üblicherweise unter atmosphärischem Druck durchgeführt, kann jedoch auch unter vermindertem oder erhöhtem Druck, vorzugsweise zwischen 1 und 5 bar, ablaufen. Bevorzugt wird die Reaktionstemperatur so gewählt, dass sie zumindest der Schmelztemperatur der polyoxyalkylen-
- 35 substituierten Alkylendiamine (b) unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen entspricht, so dass die Reaktion in einer Schmelze von (b) durchgeführt werden kann.

- Die Polymerisation kann beispielsweise als Lösungspolymerisation,
- 40 Polymerisation in Substanz, Emulsionspolymerisation, umgekehrte Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, umgekehrte Suspensionspolymerisation oder Fällungspolymerisation durchgeführt werden, ohne dass die verwendbaren Methoden darauf beschränkt sind. Bevorzugt ist die Polymerisation in Substanz,
- 45 wobei die Polymerisation von a1 und ggf. a2, c und/oder d in Gegenwart von b durchgeführt wird. Dabei ist der Gehalt an Wasser im Reaktionsgemisch während der Polymerisation bevorzugt kleiner

24

als 20 Gew.%, besonders bevorzugt kleiner als 10 Gew.%, am meisten bevorzugt kleiner als 5 Gew.%. Bevorzugt wird unter im wesentlichen wasserfreien Bedingungen gearbeitet und eine Polymerisation in Substanz durchgeführt. "Im wesentlichen wasserfrei" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass neben dem in den Ausgangsprodukten enthaltenen Wasser kein zusätzliches Wasser in das Reaktionsgemisch eingebracht wird. "Während der Polymerisation" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die radikalische Polymerisation der radikalisch polymerisierbaren Monomere noch nicht abgeschlossen ist. Dabei wird eine Polymerisation solange als nicht abgeschlossenen betrachtet, solange der Gehalt an Restmonomeren im Vergleich zu der Ausgangsmenge an Monomeren noch größer ist als 50 %, bevorzugt größer als 30 %, besonders bevorzugt größer als 10 %, ganz besonders bevorzugt größer als 5 %, am meisten bevorzugt größer als 2 %. Nach Abschluss der Polymerisation gemäß obiger Definition ist es möglich dem Reaktionsgemisch Wasser auch in höheren Mengen (d.h. zu mehr als 20 Gew% am Reaktionsgemisch) zuzusetzen.

Bei der besonders bevorzugten Polymerisation in Substanz kann man so vorgehen, dass man mindestens ein Monomer der Gruppe (a1) und/oder (a2) und/oder eventuell weiteren Comonomeren der Gruppen (c) und/oder (d) in einem polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamin (b) löst und nach Zugabe eines Polymerisationsinitiators die Mischung auspolymerisiert. Die Polymerisation kann auch halbkontinuierlich durchgeführt werden, indem man zunächst einen Teil, z.B. 10 % des zu polymerisierenden Gemisches aus dem polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamin (b), mindestens einem Monomeren der Gruppe (a1) und/oder (a2), eventuell weiteren Comonomeren der Gruppen (c) und/oder (d) und Initiator vorlegt, das Gemisch auf Polymerisationstemperatur erhitzt und nach dem Anspringen der Polymerisation den Rest der zu polymerisierenden Mischung nach Fortschritt der Polymerisation zugibt. Die Polymerisate können - am meisten bevorzugt - auch dadurch erhalten werden, dass man das polyoxyalkylen-substituierte Alkylendiamin (b) in einem Reaktor vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erwärmt und mindestens ein Monomer der Gruppe (a1) und/oder (a2), eventuell weiteren Comonomeren der Gruppen (c) und/oder (d) und Polymerisationsinitiator entweder auf einmal, absatzweise oder vorzugsweise kontinuierlich zufügt und polymerisiert.

Für die Polymerisation können Emulgatoren zugesetzt werden.

Als Emulgatoren verwendet man beispielsweise ionische oder nicht-ionische Tenside, deren HLB-Wert im Bereich von 3 bis 18 liegt.

Zur Definition des HLB-Werts wird auf die Veröffentlichung von Griffin WC (1954) J Soc Cosmetic Chem Band 5, S.249 hingewiesen. Die Menge an Tensiden, bezogen auf das Polymerisat, beträgt 0 bis

25

10 Gew.-%. Vorzugsweise werden für die Polymerisation keine Tenside zugesetzt.

Die Polymerisationen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate können in Gegenwart mindestens eines nicht-wässrigen, organischen Lösungsmittels oder in Mischungen aus mindestens einem organischen Lösemittel und Wasser durchgeführt werden. Bevorzugt verwendet man pro 100 Gew.-Teile der Summe der Edukte (a1 und/oder a2, b, und gegebenenfalls c und d) 5 bis 2000, vorzugsweise 10 bis 500 Gew.-Teile des organischen Lösemittels oder des Lösemittelgemisches. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und Cyclohexanol sowie Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol sowie die Methyl- oder Ethylether der zweiwertigen Alkohole, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin und Dioxan.

Bevorzugt sind Polymerisate nach den oben beschriebenen Maßgaben, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

20

- 1) 2 bis 60 Gew.-% mindestens eines Monomers (a1) mit quaternären Aminogruppen und
- 2) 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren (c) und
- 3) 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren (d) in Gegenwart von
- 4) 40 bis 98 Gew.-% mindestens eines polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamins (b),

wobei sich für eine definierte Polymerisation die Gew.% der einzelnen Komponenten a1 bis d auf jeweils 100 Gew.-% addieren.

35

Besonders bevorzugt sind Polymerisate, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- 1) 3 bis 30 Gew.-% mindestens eines Monomers mit quaternären Aminogruppen (a1) und
- 2) 0 bis 15 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren (c) und
- 3) 0 bis 15 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren (d) in Gegenwart von

25

10 Gew.-%. Vorzugsweise werden für die Polymerisation keine Tenside zugesetzt.

Die Polymerisationen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate können in Gegenwart mindestens eines nicht-wässrigen, organischen Lösungsmittels oder in Mischungen aus mindestens einem organischen Lösemittel und Wasser durchgeführt werden. Bevorzugt verwendet man pro 100 Gew.-Teile der Summe der Edukte (a1 und/oder a2, b, und gegebenenfalls c und d) 5 bis 2000, vorzugsweise 10 bis 500 Gew.-Teile des organischen Lösemittels oder des Lösemittelgemisches. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und Cyclohexanol sowie Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol sowie die Methyl- oder Ethylether der zweiwertigen Alkohole, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin und Dioxan.

Bevorzugt sind Polymerisate nach den oben beschriebenen Maßgaben, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

20

- 1) 2 bis 60 Gew.-% mindestens eines Monomers (a1) mit quaternären Aminogruppen und
- 2) 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren (c) und
- 3) 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren (d) in Gegenwart von
- 4) 40 bis 98 Gew.-% mindestens eines polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamins (b),

wobei sich für eine definierte Polymerisation die Gew.% der einzelnen Komponenten a1 bis d auf jeweils 100 Gew.-% addieren.

35

Besonders bevorzugt sind Polymerisate, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- 1) 3 bis 30 Gew.-% mindestens eines Monomers mit quaternären Aminogruppen (a1) und
- 2) 0 bis 15 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren (c) und
- 3) 0 bis 15 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren (d) in Gegenwart von

26

- 4) 70 bis 97 Gew.-% mindestens eines polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamins (b),

wobei sich für eine definierte Polymerisation die Gew.-% der einzelnen Komponenten a1 - d auf jeweils 100 Gew.-% addieren.

Ganz besonders bevorzugt sind Polymerisate, die erhältlich sind durch radikalische Polymerisation von

- 10 1) 4 bis 12 Gew.-% mindestens eines Monomers mit quaternären Aminogruppen (a1) und

- 2) 0 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren (c)

15

- 3) 0 Gew.-% eines oder mehreren weiteren copolymerisierbaren Monomeren in (d) Gegenwart von

- 4) 88 bis 96 Gew.-% mindestens eines polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamins (b),

20

wobei sich für eine definierte Polymerisation die Gew.-% der einzelnen Komponenten a1 und b auf jeweils 100 Gew.-% addieren.

- 25 Die K-Werte der Polymerisate sollen im Bereich von 10 bis 300, bevorzugt 11 bis 100, besonders bevorzugt 15 bis 60 liegen.

Der jeweils gewünschte K-Wert lässt sich in an sich bekannter Weise durch die Zusammensetzung der Einsatzstoffe einstellen. Die K-Werte werden bestimmt nach Fikentscher, Cellulosechemie,

- 30 Bd. 13, S. 58 bis 64, und 71 bis 74 (1932) in N-Methylpyrrolidon bei 25°C und Polymerkonzentrationen, die je nach K-Wert-Bereich zwischen 0,1 Gew.-% und 5 Gew.-% liegen. Auch andere Lösemittel anstelle von N-Methylpyrrolidon können verwendet werden.

Besonders bevorzugt ist Ethanol. Die oben angegebenen Grenzen

- 35 beziehen sich bevorzugt auf die Bestimmung 1 %iger Polymerlösungen in Ethanol.

Nach der Umsetzung können die Polymerlösungen zur Entfernung von beispielsweise Restmonomeren wasserdampfdestilliert werden.

- 40 Nach der Wasserdampfdestillation erhält man je nach Menge der quaternisierten Aminogruppen und der Art des polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamins (b) wässrige Lösungen oder Dispersionen. Der Erhalt wässriger Lösungen ist bevorzugt.

Vorteilhafterweise werden den erfindungsgemäßen Polymerisaten

- 45 aus Gründen einer besseren Handhabbarkeit nach Beendigung der

27

Polymerisation Wasser zugesetzt. Dabei beträgt der Gehalt an Polymerisat bevorzugt 20 bis 60 Gew. %.

Die Polymerisate können durch verschiedene Trocknungsverfahren wie z.B. Sprühtrocknung, Fluidized Spray Drying, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung in Pulverform überführt werden. Als Trocknungsverfahren wird bevorzugt die Sprühtrocknung eingesetzt. Aus dem so erhaltenen Polymer-Trockenpulver lässt sich durch Lösen bzw. Redispersieren in Wasser erneut eine wässrige Lösung bzw. Dispersion herstellen. Die Überführung in Pulverform hat den Vorteil einer besseren Lagerfähigkeit, einer einfacheren Transportmöglichkeit sowie eine geringere Neigung für Keimbefall.

Die erfindungsgemäßen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren polyoxyalkylen-substituierte Alkylendiamine enthaltenden Polymerisate können vorteilhaft zu zahlreichen Zwecken verwendet werden. Beispielfhaft seien genannt eine Verwendung

- a) in kosmetischen Zubereitungen
- b) in Arzneimitteln und anderen therapeutisch-medizinischen Zubereitungen
- c) in Formulierungen für Reinigungsmittel, Desinfektionsmitteln oder Geschirrspülmittel.
- d) in Textil- und/oder Teppichpflegemitteln z.B. in Weichspülern oder in Wasch- und Pflegemitteln
- e) als Stabilisatoren für beispielsweise Dispersionen z.B. bei der Durchführung von Polymerisationen in wässriger Lösung oder Emulsion
- f) als Stabilisator für die Herstellung fotografischer Emulsionen
- g) als Flockungsmittel beispielsweise bei der Abwasserbehandlung
- h) als Hilfsmittel zur Papierherstellung insbesondere zur Herstellung von Papieren für die Verwendung in "Ink Jet" Verfahren
- i) in der Färbeindustrie als Zusatz zu Farben oder Tinten
- j) als Feuchthaltemittel oder Gelbildner

k) als Gelantineersatzstoff

l) als Verdickungsmittel

5 m) als Dehydrierungsmittel

Die erfindungsgemäßen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polyalkylenoxid- bzw. Polyglycerin-haltigen Polymerisate eignen sich insbesondere hervorragend zur Verwendung in kosmetischen
10 Zubereitungen, besonders bevorzugt in haarkosmetischen Formulierungen.

Die polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamine und insbesondere die erfindungsgemäßen Polymerisate zeigen überraschenderweise
15 hervorragende konditionierende Wirkungen in haarkosmetischen Anwendungen. Am meisten bevorzugt ist daher die Verwendung als Konditioniermittel.

Konditioniermittel meint Substanzen mit einer Affinität zu
20 Keratin. Bevorzugt enthalten haarkosmetischen Formulierungen Konditioniermittel in Konzentrationen unter 1 Gew.%, bevorzugt unter 0,5 % Gew.-%.

Der Begriff der kosmetischen Formulierungen ist breit zu verstehen und meint all solche Zubereitungen, die sich zum Auftragen
25 auf Haut und/oder Haare und/oder Nägel eignen und einen anderen als einen ausschließlich medizinisch-therapeutischen Zweck verfolgen.

30 Haarkosmetische Formulierungen umfasst insbesondere Stylingmittel und/oder Konditioniermittel in haarkosmetischen Zubereitungen wie Haarkuren, Haarschäume (engl. Mousses), (Haar)gelen oder Haarsprays, Haarlotionen, Haarspülungen, Haarshampoos, Haar-emulsionen, Spitzenfluids, Egalisierungsmittel für Dauerwellen,
35 Haarfarbe- und -bleichmittel, "Hot-Oil-Treatment"-Präparate, Conditioner, Festigerlotionen oder Haarsprays. Je nach Anwendungsgebiet können die haarkosmetischen Zubereitungen als (Aerosol-)Spray, (Aerosol-)Schaum, Gel, Gelspray, Creme, Lotion oder Wachs appliziert werden.

40 Weitere kosmetische Zubereitungen umfassen beispielsweise Conditioner für die Haut, z.B. in Haut- bzw. Körperpflegemitteln, Schaum- und Duschbädern. Ferner umfasst ist die Verwendung in der Mundhygiene und anderen Hygiene-Formulierungen, in Anti-Akne-
45 mitteln, in Sonnenschutzmitteln, in Bräunungsmitteln, in pigment-

29

haltigen Formulierungen der dekorativen Kosmetik, in Antifaltenmitteln, in Hautstraffungsmitteln, in Deodorantien.

Die erfindungsgemäßen haarkosmetischen Formulierungen enthalten
5 in einer bevorzugten Ausführungsform

- a) 0,05 - 20 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymerisates
- b) 20 - 99,95 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- 10 c) 0 - 79,5 Gew.-% weitere Bestandteile

Unter Alkohol sind alle in der Kosmetik üblichen Alkohole zu verstehen, z.B. Ethanol, Isopropanol, n-Propanol.

15

Unter weiteren Bestandteilen sind die in der Kosmetik üblichen Zusätze zu verstehen, beispielsweise Treibmittel, Entschäumer, grenzflächenaktive Verbindungen, d.h. Tenside, Emulgatoren, Schaumbildner und Solubilisatoren. Die eingesetzten grenzflächen-
20 aktiven Verbindungen können anionisch, kationisch, amphoter oder neutral sein. Weitere übliche Bestandteile können ferner sein z.B. Konservierungsmittel, Parfümöle, Trübungsmittel, Wirkstoffe, UV-Filter, Pflegestoffe wie Panthenol, Collagen, Vitamine, Eiweißhydrolysate, Alpha- und Beta-Hydroxycarbonsäuren, Eiweiß-
25 hydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Viskositätsregulierer, Gelbildner, Farbstoffe, Salze, Feuchthaltemittel, Rückfetter, Komplexbildner und weitere übliche Additive.

30 Weiterhin zählen hierzu alle in der Kosmetik bekannten Styling- und Conditionerpolymere, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten eingesetzt werden können, falls ganz spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

35 Als herkömmliche Haarkosmetik-Polymere eignen sich beispielsweise anionische Polymere. Solche anionischen Polymere sind Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure oder deren Salze, Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze; Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder
40 wasserdispergierbare Polyester, Polyurethane (Luviset® P.U.R.) und Polyharnstoffe. Besonders geeignete Polymere sind Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luvimer® 100P), Copolymere aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultrahold® 8, Strong), Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure
45 und gegebenenfalls weiteren Vinylestern (z.B. Luviset® Marken), Maleinsäureanhydridcopolymere, ggf. mit Alkoholen umgesetzt, anionische Polysiloxane, z.B. carboxyfunktionelle, Copolymere

30

aus Vinylpyrrolidon, t-Butylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luviskol® VBM).

- Weiterhin umfasst die Gruppe der zur Kombination mit den
- 5 erfindungsgemäßen Polymerisaten geeigneten Polymere beispielhaft Balance® CR (National Starch; Acrylatcopolymer), Balance® 0/55 (National Starch; Acrylatcopolymer), Balance® 47 (National Starch; Octylacrylamid/Acrylat/Butylaminoethylmethacrylate-Copolymer), Aquaflex® FX 64 (ISP; Isobutylene/Ethylmaleimid/Hydroxyethyl-
 - 10 maleimid-Copolymer), Aquaflex® SF-40 (ISP/National Starch; VP/Vinyl Caprolactam/DMPA Acrylatcopolymer), Allianz® LT-120 (ISP/Rohm & Haas; Acrylat/Cl-2 Succinat/Hydroxyacrylat-Copolymer), Aquarez® HS (Eastman; Polyester-1), Diaformer® Z-400 (Clariant; Methacryloyl ethylbetain/Methacrylat-Copolymer), Dia-
 - 15 former® Z-711 (Clariant; Methacryloylethyl N-oxid/Methacrylat-Copolymer), Diaformer® Z-712 (Clariant; Methacryloylethyl N-oxide/Methacrylat-Copolymer), Omnirez® 2000 (ISP; Monoethylester von Poly(Methylvinylether/Maleinsäure) in Ethanol), Amphomer® HC (National Starch; Acrylat/Octylacrylamid-Copolymer), Amphomer®
 - 20 28-4910 (National Starch; Octyl-acrylamid/Acrylat/Butylaminoethylmethacrylat-Copolymer), Advantage® HC 37 (ISP; Terpolymer aus Vinyl caprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat), Acudyne® 258 (Rohm & Haas; Acrylat/Hydroxyesteracrylat-Copolymer), Luviset® PUR (BASF, Polyurethane-1), Luviflex® Silk (BASF),
 - 25 Eastman® AQ48 (Eastman).

Ganz besonders bevorzugt werden als anionische Polymere Acrylate mit einer Säurezahl größer gleich 120 und Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure.

30

- Weitere geeignete Haarkosmetik-Polymere sind kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z.B. Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luvi-
- 35 quat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7).

40

Ferner können kationische Guarderivate wie Guarhydroxypropyltrimoniumchlorid (INCI) verwendet werden.

- 45 Als weitere Haarkosmetik-Polymere sind auch neutrale Polymere geeignet wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinylcaprolactam und Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon, Polyethylen-

imine und deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulose-
derivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate.

Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften können die Zubereitungen
5 zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Sili-
konverbindungen enthalten. Geeignete Silikonverbindungen sind
beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyaryl-
alkylsiloxane, Polyethersiloxane, Silikonharze oder Dimethicon
Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie
10 Amodimethicone (CTFA).

Die erfindungsgemäßen Polymerisate eignen sich insbesondere
als Festigungsmittel in Haarstyling-Zubereitungen, insbesondere
Haarsprays (Aerosolsprays und Pumpsprays ohne Treibgas) und
15 Haarschäume (Aerosolschäume und Pumpschäume ohne Treibgas).
In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Zube-
reitungen

- a) 0,1 - 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymerisates
- 20 b) 20 - 99,9 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 0 - 70 Gew.-% eines Treibmittel
- d) 0 - 20 Gew.-% weitere Bestandteile

Treibmittel sind die für Haarsprays oder Aerosolschäume üblich
25 verwendeten Treibmittel. Bevorzugt sind Gemische aus Propan/
Butan, Pentan, Dimethylether, 1,1-Difluorethan (HFC-152 a),
Kohlendioxid, Stickstoff oder Druckluft.

Eine erfindungsgemäß bevorzugte Formulierung für Aerosolhaar-
30 schäume enthält

- a) 0,1 - 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymerisates
- b) 55 - 94,8 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 5 - 20 Gew.-% eines Treibmittel
- 35 d) 0,1 - 5 Gew.-% eines Emulgators
- e) 0 - 10 Gew.-% weitere Bestandteile

Als Emulgatoren können alle in Haarschäumen üblicherweise ein-
gesetzten Emulgatoren verwendet werden. Geeignete Emulgatoren
40 können nichtionisch, kationisch bzw. anionisch oder amphoter
sein.

Beispiele für nichtionische Emulgatoren (INCI-Nomenklatur) sind
Laurethe, z.B. Laureth-4; Cetethe, z.B. Cetheth-1, Polyethylen-
45 glycolcetylether; Cetearethe, z.B. Cetheareth-25, Polyglycolfett-

32

säureglyceride, hydroxyliertes Lecithin, Lactylester von Fettsäuren, Alkylpolyglycoside.

Beispiele für kationische Emulgatoren sind Cetyltrimethyl-2-
 5 hydroxyethylammoniumdihydrogenphosphat, Cetyltrimoniumchlorid, Cetyltrimoniumbromid, Cocotrimoniummethylsulfat, Quaternium-1 bis x (INCI).

Anionische Emulgatoren können beispielsweise ausgewählt werden
 10 aus der Gruppe der Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfo-
 succinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkali-
 15 metallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.

20

Eine erfindungsgemäß für Styling-Gele geeignete Zubereitung kann beispielsweise wie folgt zusammengesetzt sein:

- a) 0,1 - 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymerisates
- 25 b) 60 - 99,85 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 0,05 - 10 Gew.-% eines Gelbildners
- d) 0 - 20 Gew.-% weitere Bestandteile

Als Gelbildner können alle in der Kosmetik üblichen Gelbildner
 30 eingesetzt werden. Hierzu zählen leicht vernetzte Polyacrylsäure, beispielsweise Carbomer (INCI); Cellulosederivate, z.B. Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose, kationisch modifizierte Cellulosen, Polysaccharide, z.B. Xanthum Gummi, Caprylic/Capric Triglyceride, Sodium acrylates Copolymer, Polyquaternium-32 (and)
 35 Paraffinum Liquidum (INCI), Sodium Acrylates Copolymer (and) Paraffinum Liquidum (and) PPG-1 Trideceth-6, Acrylamidopropyl Trimonium Chloride/Acrylamide Copolymer, Steareth-10 Allyl Ether Acrylates Copolymer, Polyquaternium-37 (and) Paraffinum Liquidum (and) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium 37 (and) Propylene
 40 Glycole Dicaprate Dicaprylate (and) PPG-1 Trideceth-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-44.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate können auch in Shampoo-
 formulierungen als Festigungs- und/oder Konditioniermittel
 45 eingesetzt werden. Als Konditioniermittel eignen sich ins-

besondere Polymere mit kationischer Ladung. Bevorzugte Shampooformulierungen enthalten

- a) 0,05 - 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymerisates,
- 5 b) 25 - 94,95 Gew.-% Wasser
- c) 5 - 50 Gew.-% Tenside,
- d) 0 - 5 Gew.-% eines weiteren Konditioniermittels
- e) 0 - 10 Gew.-% weitere kosmetische Bestandteile

10 Ganz besonders bevorzugte Shampooformulierungen enthalten

- a) 0,1 - 1 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymerisates,
- b) 54 - 93,9 Gew.-% Wasser
- c) 6 - 40 Gew.-% Tenside,
- 15 d) 0 Gew.-% eines weiteren Konditioniermittels
- e) 0 - 5 Gew.-% weitere kosmetische Bestandteile

Am meisten bevorzugte Shampooformulierungen enthalten

- 20 a) 0,2 - 0,5 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polymerisates,
- b) 55,5 - 93,8 Gew.-% Wasser
- c) 6 - 40 Gew.-% Tenside,
- d) 0 Gew.-% eines weiteren Konditioniermittels
- e) 0 - 5 Gew.-% weitere kosmetische Bestandteile

25

In den Shampooformulierungen können alle in Shampoos üblicherweise eingesetzte anionische, neutrale, amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

- 30 Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und
- 35 Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxid-Einheiten im Molekül aufweisen.

40

Geeignet sind zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlauroylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamin-

45 dodecylbenzolsulfonat.

34

Geeignete amphotere Tenside sind zum Beispiel Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate oder -propionate, Alkylamphodiacetate oder -dipropionate. Beispielsweise können
5 Cocodimethylsulfopropylbetain, Laurylbetain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat eingesetzt werden.

Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen
10 mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol. Ferner sind Alkylaminoxide, Mono- oder Dialkylalkanolamide, Fettsäureester von Polyethylenglykolen, Alkylpolyglykoside oder
15 Sorbitanetherester geeignet.

Außerdem können die Shampooformulierungen übliche kationische Tenside enthalten, wie z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

20

In den Shampooformulierungen können zur Erzielung bestimmter Effekte übliche Konditioniermittel in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise kationische Polymere mit der Bezeichnung
25 Polyquaternium nach INCI, insbesondere Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinyl-
30 pyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-7). Ferner können Eiweißhydrolysate verwendet werden, sowie konditionierende Substanzen auf Basis von Silikonverbindungen, beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane,
35 Polyarylalkylsiloxane, Polyethersiloxane oder Silikonharze. Weitere geeignete Silikonverbindungen sind Dimethicon Copolyole (CTFA) und aminofunktionelle Silikonverbindungen wie Amodimethicone (CTFA). Ferner können kationische Guarderivate wie Guarhydroxypropyltrimoniumchlorid (INCI) verwendet werden.

40

Ausführungsbeispiele

Nachfolgende Beispiele belegen die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymerisate.

45

Eingesetzt wurden:

35

- a) Vinylimidazol quaternisiert mit Dimethylsulfat, 45 %ige Lösung in Wasser (infolge "QVIXDMS")
- b) Diallyldimethylammoniumchlorid, 65 %ige Lösung in Wasser (infolge "DADMAC")
- 5 c) Tetronic® 90R4 (BASF Aktiengesellschaft): Nichtionisches, tetrafunktionelles Blockcopolymer, erhalten durch sequentielle Addition von Ethylenoxid und Propylenoxid an Ethylendiamin Mittleres Molekulargewicht von ca. 7000 g/mol. Der Ethylenoxid Anteil beträgt ca. 40 Gew.-% des (fertigen) Polymers.
- 10 d) Pluriol® E 600 Polyethylenglykol mit Molekulargewicht 600
- 15 e) tert.-Butylperoxiethylhexanoat

Beispiel 1: Herstellung eines kationischen Polymerisates basierend auf polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiaminen (Tetronic® 90R4)

20

Hergestellt wurde ein kationisches Polymerisat mit der mengenmäßigen Zusammensetzung Tetronic® 90R4:QVIXDMS:DADMAC = 92:7:1. Als Monomere (a1) wurden QVIXDMS und DADMAC im Verhältnis 7:1 eingesetzt. Der Wassergehalt während der Polymerisation betrug 7 Gew.-%.

25

			Einsatzstoffkonz
30	Vorlage	Tetronic® 90R4	152,3 g 100 %
	Zulauf 1		8,0 g
	Zulauf 1	QVIXDMS 45 %	26,2 g 45 %
		DADMAC 65 %	2,6 g 65 %
	Zulauf 2	Pluriol E 600	30,0 g 100 %
35		tert.-Butylperoxiethylhexanoat	1,35 g 100 %
	Zulauf 3	VE-Wasser	120,0 g 100 %

- 40 Die Reaktion wurde in einer 2 l Glasapparatur (HWS) mit Anker-rührer und Temperaturkontrolle (innen) durchgeführt. Die Vorlage wurde mit dem flüssigen Produkt Tetronic® 90R4 und einer Teilmenge des Zulaufs 1 gefüllt und dann auf 85°C aufgeheizt. Bei 80°C wurden 8 g des Zulaufs 2 zugeben und anschließend 4 Minuten
- 45 gewartet. Dann wurden die Zuläufe 1 und 2 gleichzeitig gestartet. Der Zulauf 1 wurde über 6 h, der Zulauf 2 parallel dazu auch über 6 h zugegeben. Dann wurde 2 h bei 85°C nachpolymerisiert.

36

Anschließend wurde auf Raumtemperatur gekühlt und mit Zulauf 3 verdünnt. Beurteilung der Eigenschaften siehe unten.

5 Beispiel 2: Vergleich der Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymerisate

Geprüft wurden die Eignung von Tetronic® 90R4 sowie dem modifizierten Tetronic® 90R4 gemäß Beispiel 1 als Konditioniermittel.

10 Die Polymerisate wurden in einer Tensidlösung-Rezeptur mit nachfolgender Zusammensetzung eingesetzt:

40,0 %	Texapon NSO (Sodium Laureth Sulfat Lösung 28 %; Cognis)
15 10,0 %	Tego-Betain L7 (Cocamidopropyl Betain Lösung 30 %; Goldschmidt)
0,5 %	Polymerisat (Feststoffgehalt)
add 100 %	Wasser

20 i) Bestimmung der Kämmbarkeit

Die Bestimmung der Kämmbarkeit erfolgte durch fachlich ausgebildetes Personal. Die folgende Arbeitsanleitung beschreibt die Vorgehensweise zur Bestimmung der Nass- und Trockenkämmbarkeit von Haaren nach der Behandlung mit Konditioniermitteln.

25 Alle Messungen werden im Klimaraum bei 65 % relativer Feuchte und 21°C durchgeführt.

Haare:

30

a) europäisch, gebleicht: Haartressen der Fa. Wernesgrün (Bleichung siehe unten)

b) asiatisch, unbehandelt: Haartressen der Fa. Wernesgrün
35 mit gesplissten Spitzen

Folgende Prüfungen werden durchgeführt:

- 40 - Nasskämmbarkeit nach Shampooanwendung an europäischen, gebleichten Haaren
- Trockenkämmbarkeit nach Shampooanwendung an asiatischen Haaren

45 Vorbehandlung/ Reinigung der Haare:

37

Vor der Erstbenutzung werden die asiatischen Haartressen in einem Lösungsmittelgemisch (Ethanol/Isopropanol/Aceton/Wasser 1:1:1:1) gereinigt bis die Haare im trockenen Zustand sauber (d.h. nicht mehr verklebt) aussehen. Anschließend werden die Haare mit
5 Natriumlaurylethersulfat gewaschen.

Die europäischen Haare werden danach mit einer Bleichpaste (7,00 g Ammoniumcarbonat, 8,00 g Calciuncarbonat, 0,50 g Aerosil 200, 9,80 g Wasserstoffperoxid (30 %ig), 9,80 g Vollentsalztes
10 Wasser) behandelt. Die Haartressen werden in die Bleichpaste vollständig eingetaucht, so dass eine umfangreiche Benetzung der gesamten Haaroberfläche gewährleistet ist. Anschließend werden die Tressen zwischen den Fingern abgestreift um die überschüssige Bleichpaste zu entfernen. Die Einwirkzeit, des
15 somit verbleibenden Bleichmittels auf dem Haar, wird dem Grad der benötigten Schädigung angepasst, beträgt in der Regel 15 bis 30 Minuten, kann aber bedingt durch die Haarqualität schwanken. Danach werden die gebleichten Haartressen unter fließendem Leitungswasser gründlich (2 Minuten) gespült und
20 mit Natriumlaurylethersulfat gewaschen. Anschließend sollten die Haare wegen der sogenannten schleichenden Bleiche kurz in einer wässrigen, sauren Lösung (z.B. Citronensäure) eingetaucht und mit Leitungswasser nachgespült werden.

25 Anwendungen:

In das Haar wird 1 Minute in die zu testende Tensidformulierung getaucht, 1 Minute shampooiert und anschließend 1 Minute unter fließendem Trinkwasser (handwarm) ausgespült.

30

I) Nasskämmbarkeit

Vorbehandlung: Die gewaschenen Haare werden über Nacht im Klimaraum getrocknet. Vor der Messung werden sie zweimal mit Texapon
35 NSO insgesamt 1 Minute shampooiert und 1 Minute ausgespült, damit sie definiert nass, d.h. gequollen sind. Vor Beginn der Messung wird die Tresse so vorgekämmt, bis keine Verhakungen der Haare mehr vorhanden sind und somit bei wiederholtem Messkämmen eine konstante Kraftaufwendung erforderlich ist.

40

Bestimmung der Nasskämmbarkeit: Nach der Vorbehandlung werden die Haare je nach gewünschter Anwendung behandelt. Die Beurteilung der Nasskämmbarkeit erfolgt sensorisch durch fachlich geschultes Personal.

45

II) Trockenkämmbarkeit

Vorbehandlung: Die gewaschenen Haare werden über Nacht im Klima-
raum getrocknet. Vor Beginn der Messung wird die Tresse so vor-
5 gekämmt, bis keine Verhakungen der Haare mehr vorhanden sind und
somit bei wiederholtem Messkämmen eine konstante Kraftaufwendung
erforderlich ist.

Bestimmung der Trockenkämmbarkeit: Nach der Vorbehandlung werden
10 die Haare je nach gewünschter Anwendung behandelt und über Nacht
getrocknet. Die Beurteilung der Trockenkämmbarkeit erfolgt
sensorisch durch fachlich geschultes Personal.

Das erfindungsgemäße Polymerisat liefert, die Nasskämmbarkeit,
15 insbesondere aber die Trockenkämmbarkeit betreffend, hervor-
ragende Resultate. Ein weiterer Vorzug ist, dass mit dem
erfindungsgemäßen Polymerisat auch klare (Wasch-)Formulierungen
möglich sind.

20		Tetronic® 90R4	Modifiziertes Tetronic® 90R4 aus Beispiel 1
	Kämmkraftabnahme Nass (europ. Haar)	Ausreichend (0)	Gut (+)
25	Kämmkraftabnahme Trocken (asiat. Haar)	Sehr gut (+++)	Sehr gut (+++)
	Tensidlösung 0,5 % Wirkstoff	klar	klar

30

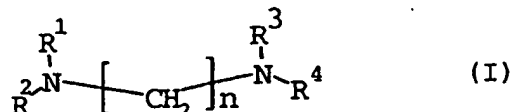
35

40

45

Patentansprüche

1. Verwendung von - gegebenenfalls modifizierten - Polyoxy-
 5 alkylen-substituierten Alkylendiaminen (b), der allgemeinen
 Formel I:



10

wobei n einen Wert von 1 bis 6 annehmen kann und die Reste
 R¹, R², R³ und R⁴ Polyoxyalkylen-Reste darstellen, die min-
 destens eine Struktureinheit enthalten ausgewählt aus der
 Gruppe bestehend aus -(CH₂)₂-O-, -(CH₂)₃-O-, -(CH₂)₄-O-,
 15 -CH₂-CH(R⁹)-O- und -CH₂-CHOR¹⁰-CH₂-O-, mit

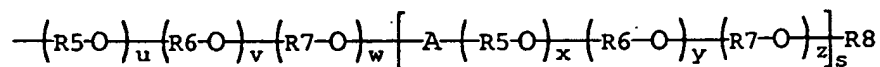
R⁹ C₁-C₂₄-Alkyl;

R¹⁰ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, R⁹-C(=O)-, R⁹-NH-C(=O)-,

20

in konditionierenden oder haarfestigenden haarkosmetischen
 Formulierungen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Reste R¹, R², R³ und R⁴
 25 ausgewählt sind aus Polyoxyalkylen-Resten der allgemeinen
 Formel II:



30

(II)

in der die Variablen unabhängig voneinander folgende
 Bedeutung haben:

35

R⁵ bis R⁷

unabhängig voneinander für -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-,
 -CH₂-CH(R⁹)-, -CH₂-CHOR¹⁰-CH₂-;

40

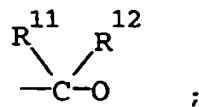
R⁸ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, R⁹-C(=O)-, R⁹-NH-C(=O)-;

R⁹ C₁-C₂₄-Alkyl;

R¹⁰ Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, R⁹-C(=O)-, R⁹-NH-C(=O)-;

45

A -C(=O)-O, -C(=O)-B-C(=O)-O, -CH₂-CH(-OH)-B-CH(-OH)-CH₂-O,
 -C(=O)-NH-B-NH-C(=O)-O,



5 B $-(CH_2)_t-$, Arylen, ggf. substituiert;

R¹¹, R¹²
unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl,
C₁-C₂₄-Hydroxyalkyl, Benzyl oder Phenyl;

10

```
s  0 bis 1000;
```

t 1 bis 12;

15

```
u 1 bis 5000;
```

```
v 0 bis 5000;
```

20

w 0 bis 5000;

```
x  0 bis 5000;
```

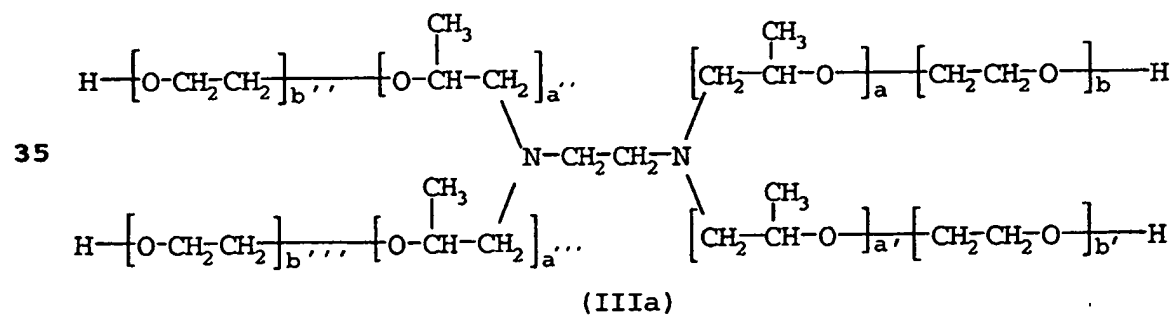
```
y 0 bis 5000;
```

25

z 0 bis 5000.

3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel I ausgewählt aus Blockcopolymeren der allgemeinen Formel IIIa oder IIIb

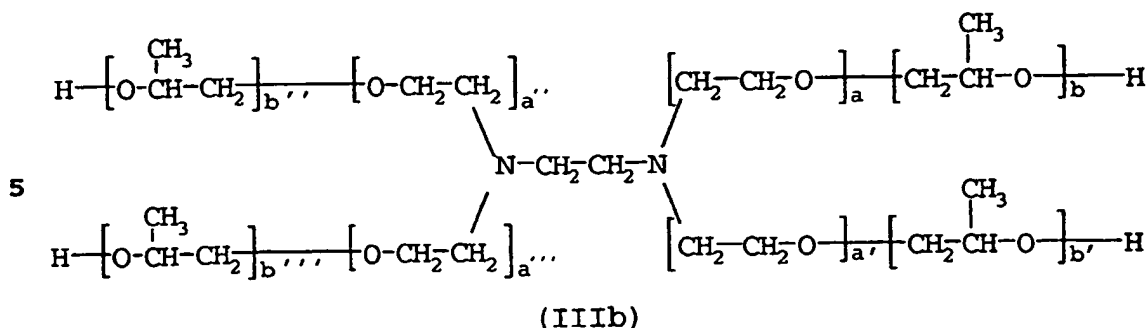
30



40

45

41



10

und wobei die Indizes a, a', a'', a''', b, b', b'' und b''' jeweils unabhängig voneinander einen Wert zwischen 1 und 1000 annehmen können.

- 15 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiaminen (b) modifiziert ist durch radikalische Polymerisation von mindestens einem radikalisch polymerisierbaren Monomer in Gegenwart des besagten Polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamins (b).

20

5. Verwendung nach einem der Anspruch 4, wobei

mindestens ein quaternären Stickstoff enthaltendes radikalisch polymerisierbares Monomer (a1) und/oder ein direktes Vorprodukt (a2) desselben

25

in Gegenwart mindestens eines der polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamine (b) und

30

gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (c) mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb 60 g/l bei 25°C und

35

gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (d) mit einer Wasserlöslichkeit unterhalb 60 g/l bei 25°C

radikalisch polymerisiert werden.

- 40 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 oder 5, wobei der Wassergehalt im Reaktionsgemisch während der Polymerisation weniger als 20 Gewichts% beträgt.

45

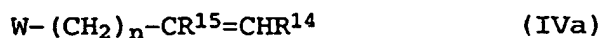
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 6, wobei bei Verwendung eines Vorproduktes (a2) dieses im Anschluss an oder während der Polymerisation zumindest teilweise in eine Verbindung mit quaternärem Stickstoff (a2') umgesetzt wird.

42

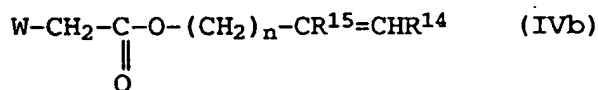
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 8, wobei das Monomer (a1) und/oder die Verbindung (a2') ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus quaternären Vinylaminen, N,N,N-Trialkylaminoalkylacrylate und -methacrylate, N,N,N-Trialkylaminoalkylacrylamide und -methacrylamide, 3-Alkyl-1-vinylimidazolen, 3-Aryl-1-vinylimidazolen, quaternären Vinylpyridinen und quaternären Diallylaminen, sowie der Salzen.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 9, wobei das Monomer (a1) und/oder die Verbindung (a2') ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

- a) quaternäre Vinylaminen der allgemeinen Formeln (IVa) oder (IVb)

15



20



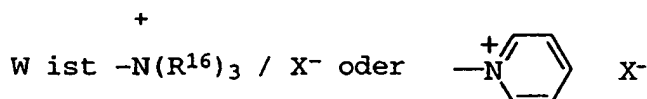
wobei

25

R¹⁴ und R¹⁵ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C₁-C₈ linear- oder verzweigt-kettige Alkyl, Methoxy, Ethoxy, 2-Hydroxyethoxy, 2-Methoxyethoxy und 2-Ethoxyethyl, und

n ist 0, 1 oder 2, und

30



35

wobei die Reste R¹⁶ identisch oder verschieden ausgewählt werden können aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₄₀ linear- oder verzweigt-kettige Alkylreste, Formyl, C₁-C₁₀ linear- oder verzweigt-kettige Acyl, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl, Ethoxypropyl oder Benzyl, und

40

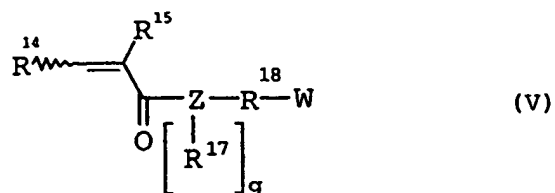
wobei X⁻ ein Anion ist,

45

43

- b) N,N,N-Trialkylaminoalkylacrylaten oder -methacrylaten,
N,N,N-Trialkylaminoalkylacrylamiden oder -methacrylamiden
der allgemeine Formel (V)

5



10

wobei

R¹⁴, R¹⁵ und W die gleiche Bedeutung wie in der allgemeinen Formel IVa und IVb haben, und

15

R¹⁷ = Wasserstoff oder Methyl,

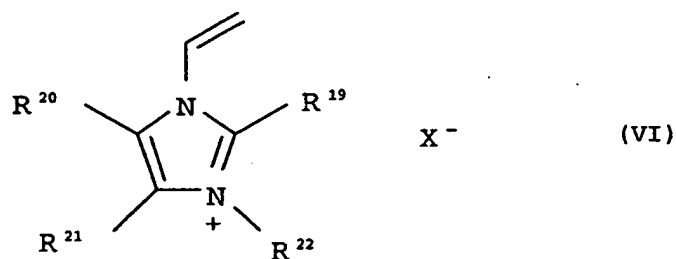
R¹⁸ = Alkylen oder Hydroxyalkylen mit 1 bis 24 C-Atomen,

20

Z = Stickstoff für $g = 1$ oder Sauerstoff für $g = 0$,

- c) quaternären N-Vinylimidazolen der allgemeinen Formel (VI)

25



30

wobei

R¹⁹ bis R²¹ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl oder Phenyl; und

35

R²² für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl oder Phenyl; und

und X^- für ein Anion

40

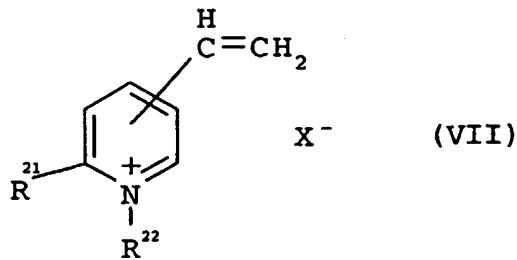
steht,

45

44

d) quaternären Vinylpyridinen der allgemeinen Formel (VII)

5

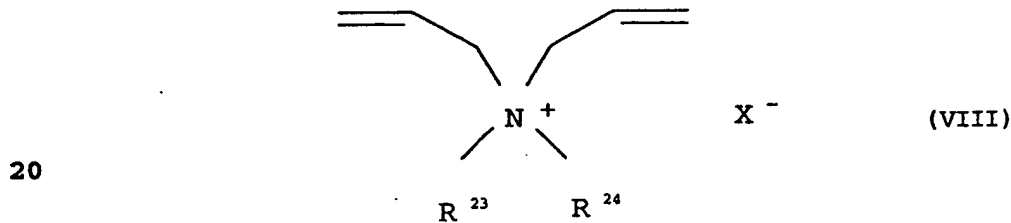


10

wobei R²¹, R²² und X⁻ die gleiche Bedeutung wie in der allgemeinen Formel (VI) haben,

e) quaternären Diallylaminen der allgemeinen Formel (VIII)

15



20

wobei R²³ und R²⁴ jeweils und unabhängig voneinander C₁- bis C₂₄-Alkyl sein können und X⁻ für ein Anion steht.

25

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 10, wobei das Monomere (a1) und/oder die Verbindung (a2') ausgewählt ist aus N,N,N-Trimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N,N-Triethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N,N-Triethylaminoethyl-(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N,N-Triethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminohexyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminooctyl(meth)acrylat, N,N,N-Trimethylaminododecyl(meth)acrylat, N-[3-(Trimethylamino)propyl]methacrylamid und N-[3-(Trimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(Dimethylamino)butyl]-methacrylamid, N-[8-(Trimethylamino)octyl]methacrylamid, N-[12-(Trimethylamino)dodecyl]methacrylamid, N-[3-(Triethylamino)propyl]methacrylamid und N-[3-(Triethylamino)propyl]-acrylamid, (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltrimethylamin, (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltriethylamin, 3-Methyl-1-vinylimidazol und N,N-Dimethyl-N,N-diallylamin.

40

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 11, wobei die Polymerisate ausgehend von Mischungen aus 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat und N,N-Dimethyl-N,N-diallylammoniumchlorid als Komponente (a1) erhältlich sind.

45

45

12. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 12, wobei das Monomer (a2) ausgewählt ist aus radikalisch polymerisierbaren ungesättigten primären, sekundären und tertiären Aminen, ungesättigten Säuren und ungesättigten Halogeniden.
- 5
13. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 12, wobei das Monomer (c) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-Vinyl-lactamen, N-Vinylcarbonsäureamiden, Hydroxyalkylacrylaten, ethylenisch ungesättigte Amiden, Vinylimidazolen, ungesättigte Säuren und ungesättigten Amine.
- 10
14. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 13, wobei das Monomer (c) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, N-Ethyl-N-vinylacetamid oder N-Methyl-N-vinylacetamid, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, Butandiolmonoacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylimidazol, Acrylsäure, Maleinsäure, Methacrylsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Dimethylaminoethylacrylat und Dimethylaminomethacrylat.
- 15
15. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 14, wobei das Monomer (d) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₁₀-Alkylester monoethylenisch ungesättigter C₃-C₆-Carbonsäuren, Di-C₁-C₁₀-alkylester ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren, Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung, Vinyl-, Vinyliden- oder Allylhalogenide, Vinyl-, Allyl- und Methallylester von C₁-C₄₀ linearen, C₃-C₄₀ verzweigt-kettigen oder C₃-C₄₀ carbocyclische Carbonsäuren aliphatischer, gesättigter und ungesättigter Natur, Vinyl-, Allyl- und Methallylether linearer oder verzweigter, aliphatischer Alkohole mit 2 bis 20 C-Atomen.
- 20
16. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 15, wobei das Monomer (d) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Methylethacrylat, Ethylethacrylat, n-Butylethacrylat, iso-Butylethacrylat, t-Butylethacrylat, 2-Ethylhexylethacrylat, Decylethacrylat, Stearylacrylat, Stearyl(meth)acrylat, bevorzugt Styrol, alpha-Methylstyrol, tert.-Butylstyrol, Butadien, Isopren, Cyclohexadien, Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, Isobutylene, Vinyltoluol, Vinyl-
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45

46

- chlorid, Vinylidenchlorid, Allylchlorid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylvalerat, Vinylhexanoat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyldecanoat, Vinyl Laurat, Vinylstearat, Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinyldodecylether, Vinylhexadecylether, Vinylstearylether, Acrylamidoglycolsäure, Fumarsäure und Crotonsäure.

17. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 16, wobei die Mengenverhältnisse

10

- a1) 2 - 60 Gew.-%
b) 40 - 98 Gew.-%
c) 0 - 30 Gew.-%
d) 0 - 30 Gew.-%

15

betragen und sich die Gew.% der einzelnen Komponenten a1, b und gegebenenfalls c und d auf jeweils 100 Gew.-% addieren.

18. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 17, wobei die Mengenverhältnisse

20

- a1) 3 - 30 Gew.-%
b) 70 - 97 Gew.-%
c) 0 - 15 Gew.-%
d) 0 - 15 Gew.-%

25

betragen und sich die Gew.% der einzelnen Komponenten a1, b und gegebenenfalls c und d auf jeweils 100 Gew.-% addieren.

19. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 bis 18, wobei die Mengenverhältnisse

30

- a1) 4 - 12 Gew.-%
b) 88 - 96 Gew.-%
c) 0 Gew.-%
d) 0 Gew.-%

35

betragen und sich die Gew.% der einzelnen Komponenten a1 und b auf jeweils 100 Gew.-% addieren.

40

20. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 19, wobei die konditionierende oder haarfestigende haarkosmetische Formulierung ein(e) Haarkur, Haarschaum (engl. Mousse), (Haar)gel, Haarspray, Haarlotion, Haarspülung, Haarshampoo, Haaremulsion, Spitzenfluid, Haarfarbe- und -bleichmittel, "Hot-Oil-Treatment"-Präparat, Conditioner oder Festigerlotion ist.

45

21. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 20, wobei die konditionierende haarkosmetische Formulierung ein konditionierendes Haarschampoo ist.
- 5 22. Polymerisat erhältlich durch radikalische Polymerisation von mindestens einem radikalisch polymerisierbaren Monomer in Gegenwart mindestens eines polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamins (b) entsprechend den Definitionen in einem der Ansprüche 1 bis 3.
- 10 23. Polymerisat nach Anspruch 22, erhältlich durch Polymerisation von
- 15 mindestens einem kationischen, quarternären, radikalisch polymerisierbaren Monomer (a1) entsprechend der Definition in einem der Ansprüche 9 bis 11 und/oder seiner Vorstufe entsprechend der Definition in Anspruch 12
- 20 in Gegenwart mindestens eines polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamins (b) entsprechend den Definitionen in einem der Ansprüche 1 bis 3 und
- 25 gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (c) mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb 60 g/l bei 25°C entsprechend der Definition in einem der Ansprüche 13 oder 14 und
- 30 gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (d) mit einer Wasserlöslichkeit unterhalb 60 g/l bei 25°C entsprechend der Definition in einem der Ansprüche 15 oder 16.
24. Polymerisat nach einem der Ansprüche 22 oder 23 wobei der Wassergehalt im Reaktionsgemisch während der Polymerisation
- 35 weniger als 20 Gewichts% beträgt.
25. Polymerisat nach einem der Ansprüche 22 bis 24, wobei die Zusammensetzung des Polymerisates wie in einem der Ansprüche 17 bis 19 definiert ist.

48

26. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten, nach einem der Ansprüche 23 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass
- 5 mindestens ein kationisches, quarternäres radikalisch polymerisierbares Monomer (a1) entsprechend der Definition in einem der Ansprüche 9 bis 11 und/oder seiner Vorstufe entsprechend der Definition in Anspruch 12
- 10 in Gegenwart mindestens eines polyoxyalkylen-substituierten Alkylendiamins (b) entsprechend den Definitionen in einem der Ansprüche 1 bis 3 und
- 15 gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (c) mit einer Wasserlöslichkeit oberhalb 60 g/l bei 25°C entsprechend der Definition in einem der Ansprüche 13 oder 14 und
- 20 gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren radikalisch polymerisierbaren Monomeren (d) mit einer Wasserlöslichkeit unterhalb 60 g/l bei 25°C, entsprechend der Definition in einem der Ansprüche 15 oder 16
- polymerisiert wird.
- 25 27. Verwendung eines Polymerisates gemäß einem der Ansprüche 22 bis 25 in kosmetischen Formulierungen.
28. Haarkosmetische Formulierung enthaltend
- 30 a) 0,05 - 20 Gew.-% eines Polymerisates entsprechend einem der Ansprüche 22 bis 25
- b) 20 - 99,95 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
- c) 0 - 79,05 Gew.-% weitere Bestandteile
- 35 29. Shampooformulierung enthaltend
- a) 0,05 - 10 Gew.-% eines Polymerisates entsprechend einem der Ansprüche 22 bis 25,
- b) 25 - 94,95 Gew.-% Wasser
- 40 c) 5 - 50 Gew.-% Tenside,
- d) 0 - 5 Gew.-% eines weiteren Konditioniermittels
- e) 0 - 10 Gew.-% weitere kosmetische Bestandteile

49

30. Haarkosmetische Formulierung, die wie folgt zusammengesetzt sind:

- 5
- a) 0,1 - 10 Gew.-% eines Polymerisates entsprechend einem der Ansprüche 22 bis 25
 - b) 55 - 94,8 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
 - c) 5 - 20 Gew.-% eines Treibmittels
 - d) 0,1 - 5 Gew.-% eines Emulgators
 - e) 0 - 10 Gew.-% weiterer Bestandteile

10

31. Haarkosmetische Formulierung, die wie folgt zusammengesetzt ist:

- 15
- a) 0,1 - 10 Gew.-% eines Polymerisates entsprechend einem der Ansprüche 22 bis 25
 - b) 60 - 99,85 Gew.-% Wasser und/oder Alkohol
 - c) 0,05 - 10 Gew.-% eines Gelbildners
 - d) 0 - 20 Gew.-% weitere Bestandteile

20 32. Haarkosmetische Formulierung, die wie folgt zusammengesetzt ist:

- 25
- a) 0,05 - 10 Gew.-% eines Polymerisates entsprechend einem der Ansprüche 22 bis 25,
 - b) 25 - 94,95 Gew.-% Wasser
 - c) 5 - 50 Gew.-% Tenside
 - d) 0 - 5 Gew.-% eines weiteren Konditionierungsmittels
 - e) 0 - 10 Gew.-% weiterer kosmetische Bestandteile

30

35

40

45

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F283/06 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 861 583 A (J. SRAMEK) 29 August 1989 (1989-08-29)	1-3, 20
Y	column 1, line 21; claims; example 9 ---	1-21
X	GB 922 457 A (HOECHST AG) 3 April 1963 (1963-04-03)	1-3, 20, 22, 24, 27
Y	page 4, right-hand column, line 56; claims; examples 12, 13 ---	22-32
X	US 3 165 559 A (K. KAHRS ET AL) 12 January 1965 (1965-01-12)	22, 24, 27
	column 4, line 8; claims; example 3 ---	
X	US 3 030 326 A (A. GOLDBERG ET AL) 17 April 1962 (1962-04-17)	22, 24
	cited in the application claims ----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 September 2003

Date of mailing of the international search report

06/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05954

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 321 554 A (J. ZIMMERMANN ET AL) 23 May 1967 (1967-05-23) cited in the application claims ---	22,24
X	DE 11 11 394 B (HOECHST AG) 20 July 1961 (1961-07-20) cited in the application claims ---	22,24
Y	DE 100 41 211 A (BASF AG) 7 March 2002 (2002-03-07) the whole document -----	1-32

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/05954

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4861583	A	29-08-1989	AU 1427988 A CA 1300025 C EP 0385984 A1 JP 4503799 T WO 8904653 A1	14-06-1989 05-05-1992 12-09-1990 09-07-1992 01-06-1989
GB 922457	A	03-04-1963	DE 1077430 B DE 1081230 B DE 1084917 B CH 420622 A FR 1222944 A BE 577727 A	10-03-1960 05-05-1960 07-07-1960 15-09-1966 14-06-1960
US 3165559	A	12-01-1965	DE 1080304 B BE 585654 A CH 418644 A FR 1243148 A GB 935246 A	21-04-1960 15-08-1966 07-10-1960 28-08-1963
US 3030326	A	17-04-1962	NONE	
US 3321554	A	23-05-1967	DE 1141459 B AT 250014 B BE 608828 A FR 1302320 A GB 999100 A NL 269903 A SE 321804 B	20-12-1962 25-10-1966 24-08-1962 21-07-1965 16-03-1970
DE 1111394	B	20-07-1961	FR 1277220 A BE 598847 A CH 438738 A GB 969965 A NL 259615 A SE 305323 B	24-11-1961 30-06-1967 16-09-1964 21-10-1968
DE 10041211	A	07-03-2002	DE 10041211 A1 AU 8589101 A CA 2419922 A1 WO 0215854 A1 EP 1313432 A1	07-03-2002 04-03-2002 19-02-2003 28-02-2002 28-05-2003

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F283/06 A61K7/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 861 583 A (J. SRAMEK) 29. August 1989 (1989-08-29)	1-3,20
Y	Spalte 1, Zeile 21; Ansprüche; Beispiel 9 ---	1-21
X	GB 922 457 A (HOECHST AG) 3. April 1963 (1963-04-03)	1-3,20, 22,24,27
Y	Seite 4, rechte Spalte, Zeile 56; Ansprüche; Beispiele 12,13 ---	22-32
X	US 3 165 559 A (K. KAHRS ET AL) 12. Januar 1965 (1965-01-12)	22,24,27
	Spalte 4, Zeile 8; Ansprüche; Beispiel 3 ---	
X	US 3 030 326 A (A. GOLDBERG ET AL) 17. April 1962 (1962-04-17) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche --- -/-	22,24

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. September 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/10/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boeker, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 321 554 A (J. ZIMMERMANN ET AL) 23. Mai 1967 (1967-05-23) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	22,24
X	DE 11 11 394 B (HOECHST AG) 20. Juli 1961 (1961-07-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	22,24
Y	DE 100 41 211 A (BASF AG) 7. März 2002 (2002-03-07) das ganze Dokument -----	1-32

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05954

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4861583 A	29-08-1989	AU 1427988 A CA 1300025 C EP 0385984 A1 JP 4503799 T WO 8904653 A1	14-06-1989 05-05-1992 12-09-1990 09-07-1992 01-06-1989
GB 922457 A	03-04-1963	DE 1077430 B DE 1081230 B DE 1084917 B CH 420622 A FR 1222944 A BE 577727 A	10-03-1960 05-05-1960 07-07-1960 15-09-1966 14-06-1960
US 3165559 A	12-01-1965	DE 1080304 B BE 585654 A CH 418644 A FR 1243148 A GB 935246 A	21-04-1960 15-08-1966 07-10-1960 28-08-1963
US 3030326 A	17-04-1962	KEINE	
US 3321554 A	23-05-1967	DE 1141459 B AT 250014 B BE 608828 A FR 1302320 A GB 999100 A NL 269903 A SE 321804 B	20-12-1962 25-10-1966 24-08-1962 21-07-1965 16-03-1970
DE 1111394 B	20-07-1961	FR 1277220 A BE 598847 A CH 438738 A GB 969965 A NL 259615 A SE 305323 B	24-11-1961 30-06-1967 16-09-1964 21-10-1968
DE 10041211 A	07-03-2002	DE 10041211 A1 AU 8589101 A CA 2419922 A1 WO 0215854 A1 EP 1313432 A1	07-03-2002 04-03-2002 19-02-2003 28-02-2002 28-05-2003